F 1103

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 1
Janvier 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 13, 1–132 (1968), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, P^r G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, Roumanie

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, N° 1 Janvier 1968

Page

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR, Détermination du nombre de transport dans le nitrate de rubidium fondu . . . . . 3–5
RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU, Excess thermodynamic functions for aqueous solutions of electrolytes . . . . . 7–12
S. STERNBERG and CONSTANŢA HERDLICKA, The theoretical evaluation of the heats of mixing in molten salts binary systems and ionic solid solutions . . . . . 13–29
O. RADOVICI and S. CIOLAC, The anodic behaviour of titanium in oxalic acid solutions . . . . . 31–38 ✓
FR. MIHAI und R. NUŢIU, Strukturuntersuchungen der 5-Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) und ihrer monosubstituierten Salze . . . . . 39–47 ✓
P. TRIBUNESCU und E. MERCA, Über die IR-Spektren der Silber- und Thallium-Eisen(III)-cyanide . . . . . 49–55
D. FIRESCU and D. NEGOIU, On an attempt of stochastic modelling of multicompartmented systems in chemistry . . . . . 57–64
I. H. PLONSKI, Preliminary study on the kinetics of the Cd/$Cd^{2+}$ (Alcohol) electrode at equilibrium . . . . . 65–70
I. NICOLAU, L'hydrogénation de l'éthylène sur silicagel platiné . . . . . 71–75 ✓
RALUCA RIPAN und T. BUDIU, Komplexsalze der Phosphor-Titan-Molybdänsäure . . . . . 77–79 ✓
T. D. IONESCU, FELICIA STOICA und SILVIA DANEŞ, Die Rückgewinnung der Nichteisenmetalle aus Schwefelkiesaschen mittels Ionenaustauschern 81–87 ✓
С. ТЭТАРУ и Г. ФИЛИП, Экстракция некоторых редкоземельных элементов с помощью трибутилфосфата . . . . . 89–93
ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI and C. LITEANU, Vanadates. XIII. Reactions between vanadium pentoxide and potassium vanadate . . . . . 95–103
RODICA CRĂCIUNEANU und EUGENIA FLOREAN, Verhalten der Schwermetallkationen gegenüber 1-Acyl-4-arylthiosemicarbazid. I. Photokolorimetrische Bestimmung des Kobalts mittels 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid . . . . . 105–108 ✓
C. STOICESCU and M. DIMONIE, The ionic polymerization of 2-vinylfuran. I. Iodine initiated polymerization . . . . . 109–113 ✓
RODICA STOICA, Agents actifs de surface non ioniques époxidés . . . . . 115–125
ILEANA I. STĂNOIU and A. T. BALABAN, Preparation and infrared absorption spectrum of $d_5$-pyrylium perchlorate . . . . . 127–132

Rev. Roumaine Chim. 13, 1–132 (1968), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 3–5 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# DÉTERMINATION DU NOMBRE DE TRANSPORT DANS LE NITRATE DE RUBIDIUM FONDU

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR

Centre de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest, str. Galaţi, 31

*Reçu le 25 juillet 1967*

La détermination du nombre de transport de l'ion $Rb^+$ dans le nitrate de rubidium fondu a été effectuée par la méthode des atomes marqués. Pour la température de 450°, on a obtenu la valeur $t_+ = 0{,}37$, qui est inférieure à la valeur calculée au moyen de la relation entre le nombre de transport et la dimension des ions (cette relation fournit $t_+ = 0{,}61$).

Dans le présent travail, on expose les résultats obtenus expérimentalement au sujet du nombre de transport de l'ion $Rb^+$ dans le nitrate de rubidium fondu, en utilisant la méthode des atomes marqués.

Dans un travail antérieur [1] portant sur le nombre de transport du cation dans le nitrate de césium fondu nous avons trouvé $t_+ = 0{,}40$ ; cette valeur indique un caractère complexe du transport de courant électrique dans ce sel fondu. Un fait similaire a été constaté également pour le nitrate de thalium fondu[2] où $t_+ = 0{,}30$. Entre le nombre de transport d'un ion et les dimensions des ions constituant le sel fondu donné on connaît une relation de la forme :

$$t_+ = r_-/(r_+ + r_-) \qquad (1)$$

où $r_+$ et $r_-$ désignent les rayons du cation et de l'anion. Cette relation n'est valable que dans le cas où le sel fondu est formé d'ions monovalents. La relation (1) a été vérifiée pour les halogénures et les nitrates alcalins fondus, dont les dimensions des cations sont plus petites que celles des anions. Des écarts importants ont cependant été observés dans le cas des sels fondus, dont les ions de charges opposées ont des dimensions très voisines. [3–5] Afin de préciser ces régularités expérimentales, nous avons déterminé le nombre de transport de l'ion $Rb^+$ dans le nitrate de rubidium fondu, en appliquant la méthode de travail mentionnée. [1]

---

[1] I. G. Murgulescu et D. Topor, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), **221**, 39 (1962).

[2] I. G. Murgulescu et D. Topor, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), **221**, 134 (1962).

[3] F. R. Duke et B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 548 (1958).

[4] R. W. Laity et F. R. Duke, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 97 (1957).

[5] F. R. Duke et A. L. Bowman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 626 (1959).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des mesures comparatives effectuées avec et sans l'électrode d'Ag/AgCl nous ont permis de tirer la conclusion qu'on peut renoncer à cette électrode sans que les résultats obtenus soient affectés d'erreurs. Dans les déterminations pour le nitrate de rubidium fondu ce sont les mêmes cellules et le même montage qui ont été utilisés, mais sans adapter l'électrode d'argent — chlorure d'argent au compartiment anodique. Seul le nitrate de rubidium fondu du compartiment anodique a été marqué au $Rb^{86}$ ($T_{1/2}$ = 18,6 jours, émetteur $\beta$ et $\gamma$).

La radioactivité qui est apparue dans le compartiment cathodique, par suite du transport de courant électrique à travers le diaphragme par les ions $Rb^+$, a constitué une mesure de la quantité de courant transporté par ceux-ci. Donc, les mesures de radioactivité, lorsque la durée d'une détermination est comparable à la période de demi-vie du $Rb^{86}$, devront être corrigées soit en appliquant la loi de désintégration atomique aux quantités mesurées, soit en mesurant simultanément la radioactivité spécifique et la radioactivité apparue dans le catholyte pendant l'électrolyse. Le nombre de transport a été calculé par la relation :

$$t_+ = 50 \times 0{,}3294\,(F/M)(b/a)(c/G) \qquad (2)$$

à partir de la radioactivité spécifique $b/a$ et de la radioactivité du catholyte $c$, qui ont été déterminées expérimentalement. Dans la relation (2), $F$ = 96500 coulombs, $M$ est le poids moléculaire du $RbNO_3$ = 147,49 et $G$ est le poids en mg de cuivre déposé dans le coulombmètre. Pour le reste, la méthode a été appliquée sans modifications. L'effet de la diffusion n'a pas dépassé la limite des erreurs admises.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs du nombre de transport de l'ion $Rb^+$, pour dix déterminations faites sur le nitrate de rubidium fondu se trouvent au tableau 1.

*Tableau 1*

**Nombre de transport de l'ion $Rb^+$ dans $RbNO_3$ fondu** (450°)

| $b$ g | $a$ cps/mn | $G$ mg Cu | $c$ cps/mn.ml | $t_+$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0060 | 45250 | 20,4 | 5380 | 0,376 |
| 0,0088 | 34800 | 23,2 | 3285 | 0,385 |
| 0,0135 | 4025 | 18,0 | 198 | 0,397 |
| 0,0153 | 4700 | 16,6 | 176 | 0,371 |
| 0,0176 | 5250 | 20,3 | 210 | 0,373 |
| 0,0098 | 2775 | 16,0 | 155 | 0,368 |
| 0,0246 | 6800 | 21,5 | 204 | 0,369 |
| 0,0164 | 3905 | 24,1 | 196 | 0,368 |
| 0,0212 | 4800 | 22,7 | 181 | 0,379 |
|  |  |  | Valeur moyenne | 0,376 |

La valeur de 0,37, ainsi obtenue, est bien inférieure à la valeur calculée par la relation (1), le même fait étant observé pour les nombres de transport des cations dans les nitrates de césium et de thalium fondus, ce qui montre que la relation ne peut être appliquée aux sels fondus ayant des cations lourds avec de grosses dimensions (voir tableau 2).

On remarque une ressemblance dans le comportement des sels de rubidium fondus, en ce qui concerne la valeur du nombre de transport de l'ion $Rb^+$ plus petite, par rapport à celle de l'ion $Cs^+$ du même type de sels.

*Tableau 2*

**Nombre de transport pour les nitrates (I) fondus**

| Nitrate | $r_+$ Å | $r_-$ Å | $\frac{r_-}{r_+ + r_-}$ | $t_+$ expérim. |
|---|---|---|---|---|
| $LiNO_3$ | 0,70 | 2,3 | 0,77 | 0,84 |
| $NaNO_3$ | 0,95 | 2,3 | 0,71 | 0,71 |
| $KNO_3$ | 1,33 | 2,3 | 0,63 | 0,60 |
| $RbNO_3$ | 1,46 | 2,3 | 0,61 | 0,37 |
| $CsNO_3$ | 1,69 | 2,3 | 0,57 | 0,40 |
| $AgNO_3$ | 1,26 | 2,3 | 0,65 | 0,72 |
| $TlNO_3$ | 1,85 | 2,3 | 0,55 | 0,30 |

Ainsi, pour le RbCl fondu $t_+ = 0{,}58$, tandis que pour le CsCl fondu $t_+ =$ $= 0{,}64$ [5]; pour le nitrate de rubidium fondu $t_+ = 0{,}37$, tandis que pour le nitrate de césium fondu $t_+ = 0{,}40$.

Revue Roumaine de Chimie. **13**, 7–12 (1968)

# EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU

Laboratory of Physical Chemistry, University of Bucharest, bd. Republicii, 13

*Received July 25, 1967*

The excess enthalpies of the $NaCl-KCl-H_2O$ ternary system, at 283, 298 and 313°K, were determined by a method of adiabatic calorimetry for the 1m and 2m total molalities of the dissolved salts. The Gibbs free energies of excess as well as the excess entropies of the solutions were computed with the help of thermal coefficients of the heat of mixing. The validity of the obtained data was ascertained by the excess values of the system quantities as computed by means of the Harned laws, with the help of the activity coefficients of the individual electrolytes determined by the differential cryometry.

The study of the electrolyte solutions holds a central situation as concerns the thermodynamic researches, due to the large number of important processes implying ions in solutions. Their treatment as binary systems was satisfactorily accomplished, at small concentrations, with the help of some phenomenological theories [1] or by idealized statistical models. [2] As a consequence of the complex interactions occurring in the electrolyte solutions, a strict theoretical treatment is difficultly accomplished when the concentrations exceed the limits of their ideal behaviour. The possibility of theorizing the domain is moreover restricted by the small number of the existing experimental data, the only ones capable of confirming the theory validity.

It has been recently proved that the long range interactions forces occurring between ions, have also a strong effect on the observed properties of the solutions, so that a molecular interpretation of the observations is much more difficult to accept than in the case of non-ionic solutions. Most of the statistical mechanics studies of electrolytes, treat nevertheless the idealized case when all the long range forces are reduced to a minimum, while the study of the actual systems, chosen so as to conform as much as possible to the early model, is rather intricate. [3]

The variation of the thermodynamic properties associated with the formation of a ternary mixture from two strong electrolytes in binary systems (electrolyte-water) can give indications upon the global ionic interactions in the system. Such considerations can be materialized by deviation quantities from the additivity of the electrolyte activity coefficient in the ternary system in regard to the electrolyte activity coefficients isolated in binary systems. The values of these quantities reflect the interaction degree between ions in the system. These determinations brought into relief deviation quantities increasing with concentration and deduced from the cryometric depression of the solutions in regard to the pure solvent. [4,5]

---

[1] J. N. Brønsted, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 877 (1922).

[2] J. E. Mayer and M. G. Mayer, "Statistical Mechanics", John Wiley & Sons, Inc. N.Y., 1940, p. 295.

[3] H. L. Friedman, "Ionic Solution Theory", Monographs in "Statistical Physics", Vol. 3, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, N.Y., 1962, p. 191.

A direct possibility of pointing out the deviation of the ternary systems of electrolytes in solution, from ideality, assigned to ionic interactions, consists in determining the excess thermodynamic functions. The mixing enthalpy is a quantity easily accessible by calorimetry, while the Gibbs free energy of excess, as well as the excess entropy, can be derived from the values measured according to equations of the classical thermodynamics, on the assumption that the reference free energy at a total concentration and at a chosen temperature is known.

The proper equation for estimating the excess free energy $G^E$ from the heats of mixing, $H^M$

$$\frac{G_2^E}{T_2} - \frac{G_1^E}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{H^M}{T^2}\,\mathrm{d}T \tag{1}$$

proceeds from the well-known relation:

$$\frac{\partial\left(\dfrac{G^E}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{H^M}{T^2} \tag{2}$$

The excess entropy, $S^E$, is deduced from the equation:

$$S^E = (H^M - G^E)/T \tag{3}$$

The calculation of the value of eq. (1) by an analytical method implies the establishment of an empirical dependence of the mixing heat as a function of temperature, of the ternary solution total concentration and of the dissolved electrolyte molar fractions. Such an equation admits about six constants, the computation of which is laborious. That is why we preferred to deduce the free energy excess from a Gibbs-Helmholtz equation, expressed in regard to the corresponding excess quantities:

$$G^E = H^M + \left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_P \tag{4}$$

on condition that the thermal coefficient of the excess free energy be known. For a ternary solution with a constant total molality, this thermal coefficient which is considered to be invariable, is deduced from a reference free energy $G^E$ and a heat of mixing measured at a given concentration. When lacking very accurate experimental values for the reference energy, this can be computed according to Harned's rule [6] which, for a ternary

---

[4] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 499 (1965).

[5] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13** (1968) (in press).

[6] H. S. Harned, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1299 (1959).

system containing two uni-univalent electrolytes, takes the form :

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_{2(0)} + \alpha_{23}\ m_2 \qquad (5a)$$

$$m_1 + m_2 = m$$

$$\log \gamma_3 = \log \gamma_{3(0)} + \alpha_{32}\ m_3 \qquad (5b)$$

where :

$\gamma_2$ and $\gamma_3$ are the activity coefficients of the electrolytes 2 and 3 present in the ternary system ; $m$ is the total molality of the dissolved salts, present in the solution at the $X_2$ and $1 - X_2$ concentrations ; $\gamma_{2(0)}$ and $\gamma_{3(0)}$ are the activity coefficients of the pure electrolytes in binary systems.

The values of the Harned individual coefficients $\alpha_{23}$ and $\alpha_{32}$ are obtained by means of the activity coefficients from isopiestic measurements of vapour pressures or by any other practical method for determining the activity coefficients.

For two uni-univalent electrolytes following Harned's rule, the excess free energy per mol of dissolved salt, can be expressed in the form[7] :

$$G^E = -[2.303\ RTm\ (\alpha_{23} + \alpha_{32})]/4 \qquad (6)$$

for equal molar fractions of the electrolytes in the system.

The study of the thermal effects accompanying the mixing processes of the electrolyte solutions was rather recently initiated, because of the experimental difficulties due to the very small temperature variations accompanying the phenomenon. The works of this category endeavour to obtain either the heat of mixing of the hydrochloric acid in aqueous solution with the solutions of a uni-univalent[8] electrolyte, or the heat of mixing of electrolytes of this type with one another, in standard conditions.[7,9-12]

In this paper, we intend to extend the operating domain to several temperatures, from 283–313°K, for the $KCl-NaCl-H_2O$ system. The experimental data thus obtained for $H^M$ offer the possibility of a direct estimation of the other excess quantities, i.e. $G^E$ and $S^E$. Howewer by choosing a different computation method for these excess functions, eq.(3) and (4) were used. The reference value of the excess free energy, useful in computations, was estimated with the help of eq. (4), while Harned coefficients $\alpha_{23}$ and $\alpha_{32}$ were deduced from activity coefficients of individual electrolytes, available from our own differential cryoscopic data.[4,5] The Harned coefficients represent the slope of $\log \gamma_{2(0)}$, respectively $\log \gamma_{3(0)}$, dependence on concentration.

*Equipment.* The excess enthalpies were measured with the help of an adiabatic calorimeter, described in a previous paper.[13] The modification brought to the installation consists in a considerable volume increase of the test tubes in regard to those used in the mixing calorimetry of non-electrolyte solutions; this permits to blend directly equivalent quantities of electrolyte binary solutions and on the other hand to observe, with enough accuracy, the temperature variations associated with the ternary system formation.

---

[7] J. H. STERN and C. W. ANDERSON, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2528 (1964).

[8] J. H. STERN and A. A. PASSCHIER, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2420 (1963).

[9] R. H. WOOD and R. W. SMITH, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2974 (1965).

[10] T. F. YOUNG and M. B. SMITH, *J. Phys. Chem.*, **58**, 716 (1954).

[11] T. F. YOUNG, Y. C. WU and A. A. KRAWETZ, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 27, 77, 80 (1957).

[12] Y. C. WU, M. B. SMITH and T. F. YOUNG, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1868 (1965).

[13] R. VÎLCU and F. STANCIU, *Anal. Univ. Bucureşti, Seria St. Nat. Chimie*, **42**, 87 (1963).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The thermal effects were measured when mixing aqueous solutions of potassium chloride and sodium chloride, the concentration of which were chosen so that the total molality of the $KCl-NaCl-H_2O$ ternary resulting from the blending, be equal to 1m and 2m. Within the same molalities, molar fractions of component 2(KCl) of the system were chosen between 0.2 and 0.8. Independent determinations were made for each molar fraction by disclaiming the successive additions and subtractions of the test pieces, [14] and a better accuracy of the measurements was obtained. The operations were repeated at three temperatures : 289, 298 and 313°K. The heats of mixing thus obtained, were listed in table 1, for different operating conditions. Table 2 contains the excess functions, computed according to eq. (3) and (4), at the standard temperature ; table 3 contains beside the standard values of the excess functions as determined by us, comparison values of molar fractions equal to those of components 2 and 3 (NaCl).

*Table 1*

**Heats of mixing as a function of the solute mole fraction of the KCl at 283, 298 and 313°K.**

| Total molality ($m$) | Heats of mixing ($H^M$) (cal/mol) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $X_2$ | T = 283°K | T = 298°K | T = 313°K |
| 1 | 0.2 | − 5.55 | − 6.15 | − 6.78 |
| | 0.4 | − 8.29 | − 9.36 | −10.14 |
| | 0.5 | − 8.66 | − 9.70 | −10.59 |
| | 0.6 | − 8.35 | − 9.40 | −10.21 |
| | 0.8 | − 5.60 | − 6.21 | − 6.85 |
| 2 | 0.2 | − 9.92 | −11.09 | −12.59 |
| | 0.4 | −15.14 | −17.20 | −18.51 |
| | 0.5 | −15.91 | −17.80 | −19.46 |
| | 0.6 | −15.40 | −17.25 | −18.83 |
| | 0.8 | −10.44 | −11.31 | −13.03 |

The data determined by Stern and Anderson[7] by a calorimetric method, as well as the heats of mixing deduced by us from very accurate measurements of the cryoscopic depression, [4] agree quite well with the results obtained in this work.

---

[14] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 157 (1966).

Figure 1 shows the excess enthalpy dependence on the molar fraction of component 2, at various temperatures. This representation groups two categories of curves, i.e. the curve family characteristic of total molality 1, and the curves belonging to total molality 2. The excess enthalpies increase, as to their absolute value, with the total concentration of the ternary system and with the temperature. Figure 1 represents an intuitive synthesis of our experimental results and shows the parabolic dependence of the heat of mixing on the concentration.

*Table 2*

**Thermodynamic excess functions for the $KCl-NaCl-H_2O$ system, at 298°K**

| Total molality ($m$) | $X_2$ | $H^M$ (cal/mol) | $S^E$ (cal/mol.grad) | $G^E$ (cal/mol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.2 | −6.15 | | −1.10 |
| | 0.4 | −9.36 | | −4.31 |
| | 0.5 | −9.70 | $1.70 \times 10^{-2}$ | −4.63 *) |
| | 0.6 | −9.40 | | −4.35 |
| | 0.8 | −6.21 | | −1.16 |
| 2 | 0.2 | −11.09 | | −2.56 |
| | 0.4 | −17.20 | | −8.67 |
| | 0.5 | −17.80 | $2.86 \times 10^{-2}$ | −9.27 *) |
| | 0.6 | −17.25 | | −8.72 |
| | 0.8 | −11.31 | | −2.78 |

*) Reference data

*Table 3*

**Comparative data for the thermodynamic excess functions of the $KCl-NaCl-H_2O$ system, at 298°K. $X_1=X_2=0.5$**

| $m$ | $H^M$ (cal/mol) | | | $G^E$ (cal/mol) | | $S^E$ (cal/mol.deg) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Present work | Exptl.[5] | Exptl.[7] | Present work | Exptl.[7] | Present work | Exptl.[7] |
| 1 | −9.70 | −10.00 | −9.62 | −4.63 | −4.60 | −0.017 | −0.017 |
| 2 | −17.80 | — | −17.70 | −9.27 | −9.30 | −0.028 | −0.028 |

The examination of the heats of mixing, recorded in table 1 for complementary molar fractions of electrolytes, indicates a slight asymmetry of the values : the heats of mixing of the ternary solutions richer in potassium chloride, are larger. A representation on a convenient scale, of figure 1, could bring into relief the displacement towards a larger neighbouring value of the curve maximum in regard to the position $X_2 = 0.5$. This slight asymmetry of the dependence $H^M = H^M(X_2)$ is to be assigned to the specific effects of the ions in the binary systems. The sodium and potassium ions undergo a hydration of the same degree, while the small differences concerning the hydration effect of these ions explain, partially, their behaviour.

It is difficult to establish a correlation between the changes of the microscopic configuration of the system and the values of the macroscopic excess functions. The Gibbs excess free energy, as well as the mixing enthalpy, can be examined, in the light of Brønsted-Guggenheim[15] theory of the mixed electrolytes, on the basis of the principle of the specific interactions between ions. This principle assumes that short range interactions in solutions with a constant total molality are only limited to ions with contrary charges. The theory leads to a very simple result in the case of mixing two binary electrolytes with a common ion if the total molality is constant. No changes are anticipated for the specific interaction and as a consequence, both the excess free energy and the mixing enthalpy of such systems should vanish. The values $G^E$ and $H^M$, such as these result from the above mentioned determinations are not equal to zero and are to be considered as a measure of the deviations from the assumptions of Brønsted-Guggenheim and assigned, by virtue of this fact, to the differences of interactions between ions carrying equal charges. The excess functions thus obtained indicate the deviation of the ternary mixtures from the theory of Brønsted-Guggenheim on a considerable range of concentrations and temperatures.

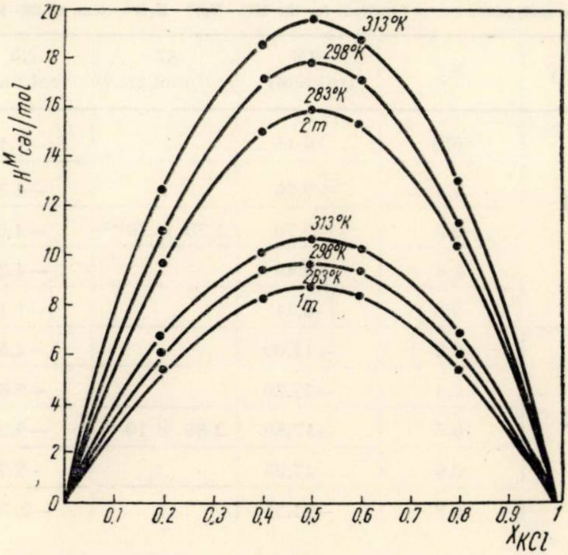


Fig. 1. — Heats of mixing for the KCl—NaCl—$H_2O$ system.

---

[15] E. A. Guggenheim, *Phyl. Mag.*, **19**, 588 (1935).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 13–29 (1968)

# THE THEORETICAL EVALUATION OF THE HEATS OF MIXING IN MOLTEN SALTS BINARY SYSTEMS AND IONIC SOLID SOLUTIONS

S. STERNBERG and CONSTANȚA HERDLICKA

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Galați, 31

*Received May 29, 1967*

The theory of strict regular solutions is applied to binary mixtures of molten salts of AB+AC type. The interaction potential B is computed from the heat of mixing relation $H^E = Bx_1x_2$. For B, four components are supposed; $B = B_{Coul} + B_{rep} + B_L + B_{pol}$, where $B_{Coul}$ comes from the Coulomb interaction between the next-nearest neighbours, $B_{rep}$ from the overlap-repulsive energy, $B_L$ from the London energy and $B_{pol}$ from the polarization energy of A ion by B and C ions. At mixing a change of interionic distance is supposed to take place. These distances become $R^*_{AB} = R_{AB} - d$ and $R^*_{AC} = R_{AC} + d$. In solid solutions $d \simeq \frac{\Delta R}{2}$. In molten salts $0 < d < \frac{\Delta R}{2}$.

Computing relations for the interaction potentials, checked both for molten salts mixtures and ionic solid solutions, are given.

The simplest and most representative systems of molten salts are the alkali halides mixtures with a common ion of AB + AC type; they will be the main topic of this paper.

The experimental results concerning the heats of mixing of alkali halides solutions are given by the equation of regular solution:

$$H^E = Bx_1x_2$$

in which B is the interaction potential, $x_1$ and $x_2$ the molar fractions.

The deviations from this equation are not important and have been the object of some recent papers. [1-3]

For the purpose of this work the "zero approximation" given by the above equation is sufficient. Concerning the significance of the interac-

---

[1] L. S. Hersh and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309 (1965).

[2] H. Reiss, J. L. Katz and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **36**, 144 (1962).

[3] H. T. Davis and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **41**, 14 (1964).

tion potential B, two views were expressed: Forland [4-6] assumed this interaction potential as being negative and coming from the Coulomb interaction between B and C ions. Lumsden [7,8] showed this Coulomb interaction between "the next-nearest neighbours" to be negligible and that the interaction parameter is:

$$B = B_{pol} + B_L$$

in which $B_{pol}$ represents the polarization energy owing to common ion A polarization by B and C ions, and $B_L$ the contribution of nonpolar London interaction forces.

We shall try in the following to evaluate the contribution of other components of ionic bonding energy to the heat of mixing, i.e. the Coulomb interaction energy ($B_{Coul}$) and the repulsive overlap energy ($B_{rep}$), both of them referring to the nearest-neighbours.

In this case the interaction potential becomes:

$$B = B_{Coul} + B_{rep} + B_L + B_{pol}.$$

We shall try to find for the heat of mixing an explanation, which could also be extended to solid ionic solutions.

In Forland and Lumsden's theories the interactions between the nearest-neighbours are neglected and only interactions between the next-nearest neighbours B and C are considered. We will equally take into account the interactions between the nearest-neighbours, respectively the AB and AC bonds.

For further treatment of the problem it is useful to make an extension of the "strict regular solutions theory" [9,10] to ionic liquids and solids.

## IONIC STRICT REGULAR SOLUTIONS OF AB + AC TYPE

Let us consider one mol of ionic solution AB + AC and note $N_A$, $N_B$ and $N_C$ the number of A, B and C ions.

These numbers are correlated by the equations:

$$N_A + N_B + N_C = 2\,N \text{ and } N_B + N_C = N_A$$

N being Avogadro's number.

Instead of "pairs of molecules" used in molecular theory of solutions, for ionic solutions we consider BAB, CAC and BAC ionic groups.

Let us write $U_{BB}$, $U_{CC}$ and $U_{BC}$ the interaction energies of the respective ionic groups and $N_{BB}$, $N_{CC}$ and $N_{BC}$ the number of such groups.

---

[4] T. Førland, *J. Phys. Chem.*, **59**, 152 (1955).

[5] T. Førland, *Norg. Tekn. Vitenskapakad.*, **2**, 4 (1957).

[6] M. Blander, "Molten Salt Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1964, p. 149.

[7] J. Lumsden, *Discuss. Faraday Soc.*, **32**, 138 (1961).

[8] J. Lumsden, "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures", Academic Press, London, 1966, p. 70.

[9] E. A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford Univ. Press, London, 1952.

[10] I. Prigogin, "The Molecular Theory of Solutions", Amsterdam, 1957, p. 55.

As the A ion does not change seats with B and C ions, we can consider a lattice (I) formed by A ions and a lattice (II) formed by B and C ions. Further we can treat the problem as in the case of a molecular solution of B and C [9,10] mentioning that a BB bond means in fact a BAB ionic group, and so on.

For ionic mixtures a special mention concerning the coordination number z must also be made; z must refer to the lattice II for a correct counting of the ionic groups.

As will be seen later two ionic groups will intervene in our computation : the three ions can be on a straight line or can form a right angle. If a local ordination of NaCl type is assumed for molten salts, it can be easily concluded that in the first case we must take $z = 6$ and in the second $z = 12$. We have then :

$$zN_B = 2\,N_{BB} + N_{BC}$$

$$zN_C = 2\,N_{CC} + N_{BC}$$

The total interaction energy for one mol of mixture is

$$E = N_{BB}U_{BB} + N_{CC}U_{CC} + N_{BC}U_{BC} =$$

$$= \frac{1}{2}zN_BU_{BB} + \frac{1}{2}zN_CU_{CC} + N_{BC}\left(U_{BC} - \frac{1}{2}U_{BB} - \frac{1}{2}U_{CC}\right).$$

As $\frac{1}{2}zN_BU_{BB}$ and $\frac{1}{2}zN_CU_{CC}$ represent the interaction energies for pure salts, we get for the heat of mixing

$$H^E = N_{BC}\left(U_{BC} - \frac{1}{2}U_{BB} - \frac{1}{2}U_{CC}\right). \qquad (1)$$

The expression in brackets which is noted by w represents the formation energy of a BAC group according to the reaction :

$$1/2\ BAB + 1/2\ CAC = BAC.$$

The number of BAC ionic group $N_{BC}$ can be evaluated by a simple probabilistic computation.

The probability for two (II) lattice seats next to an A ion to be occupied simultaneously by one B and one C ion is $P_{BC} = \frac{2N_BN_C}{(N_B + N_C)^2}$.

The total number of ionic groups being $z/2\ (N_B + N_C)$, one obtains

$$N_{BC} = \frac{2\,N_BN_C}{(N_B + N_C)^2}\,z/2(N_B + N_C) = zNx_1x_2$$

where $x_1$ and $x_2$ denote the molar fractions.

The heat of mixing will then be

$$H^E = zNwx_1x_2 \qquad (2)$$

or

$$H^E = Bx_1x_2 \qquad (3)$$

the significance of the interaction parameter being

$$B = zNw \tag{4}$$

It must be noted that by introducing the energy of ionic groups into the equation of w and considering the interpretation given to the coordination number z, the equations (1), (2), (3) and (4) may be applied to the computation of the interactions between the nearest-neighbours, between the next-nearest neighbours, as well as to the polarization energies, allowing a general treatment of the variation of interaction forces which intervene when two AB + AC salts are mixed.

## THE COMPUTATION OF THE INTERACTION PARAMETER B

The energy of an ionic bond is given by Born—Mayer equation [11-13]

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + a\ \exp.\left(\frac{r_+ + r_- - R_{AB}}{\rho}\right) - \frac{C}{R^6} + \frac{h\nu_0}{2} \tag{5}$$

which we consider applicable to the solid and liquid state.

In Eq. (5) the first term represents the electrostatic part of the bonding energy, A being the Madelung constant, e the elementary rlectric charge and R the interionic distance.

The second term has the meaning of an "overlap-repulsion enegye", where $r_+$ and $r_-$ are the basic radii computed for each ionic kind by Born and Mayer from the compressibility and the thermal expansion of crystals. The constant $\rho$ takes the 0.345 value for alkali halides and a is $10^{-12}$ for a (+—) bond.

The third term in the expression (5) introduces the effect of nonelectrostatic Van der Waals forces produced by the "temporary polarization" effect of ions. C is the London constant.

The last term represents the zero energy which does not change at mixing and will not enter into consideration.

In a mixture of three ions AB + AC, Lumsden [7] assumed the existence of an additional energy — "the polarization energy" — caused by the polarization of the common ion A by the opposite B and C ions, which subject the A ion to the action of an asymmetrical electric field in BAC type bonds. This is a permanent polarization unlike the temporary polarization which is at the origin of Van der Waals forces.

In pure salts this polarization is cancelled the field being symmetrical in BAB or CAC bonds.

The polarization energy of a BAC bond can be computed by the Debye relation :

$$U_{pol} = -\frac{\alpha F^2}{2}$$

where $\alpha$ is the polarizability and F the electric field.

---

[11] M. Born and J. E. Mayer, *Z. Physik*, **75**, 1 (1932).

[12] J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 270 (1933).

[13] M. I. Huggins and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 643 (1933).

According to Lumsden if B and C ions are diametrically opposed one obtains :

$$F = -\frac{4e}{5}\left(\frac{1}{R_{AB}^2} - \frac{1}{R_{AC}^2}\right)^2. \tag{6}$$

*Interionic distances.* Several former theories (Forland, Lumsden) considered that in molten salts mixtures, unlike in solid solutions, no changes of interionic distances take place.

On the other hand, the different theories of solid solutions [14–16] explain their positive heats of mixing by changes in interionic distances.

In solid solutions the average interionic distance Röntgenographically measured $R_0$ is given by Veguard's relation

$$R_0 = x_1 R_{AB} + x_2 R_{AC}$$

where $R_{AB}$ and $R_{AC}$ refer to simple salts.

At the base of our computation lies the idea that in order to group the different size B and C ions around the central ion A, some changes of $R_{AB}$ and $R_{AC}$ distances are needed, both in solid ionic solutions and in solutions of ionic liquids.

These changes are the source of an exothermal "packing energy". Of course, in the liquid phase these changes can be much smaller than in the ionic solid solutions, due to "holes" which allow an easier accomodation of ions. As it results from our computation, even relatively small changes of the interionic distances can produce important endothermal effects.

In solid solutions for a BAC bond we apply the Veguard relation as for an equimolecular mixture.

Then $R_0 = \frac{R_{AB} + R_{AC}}{2}$, and if the difference $R_{AB} - R_{AC}$ is noted $\Delta R$, considering $R_{AB} > R_{AC}$, one obtains $R_0 = R_{AB} - \frac{\Delta R}{R}$ or $R_0 = R_{AC} + \frac{\Delta R}{2}$.

As figure 1 shows the common ion A in solid solutions undergo a $\frac{\Delta R}{2}$ displacement being placed symmetrically between B and C ions.

For ionic solutions we assume a change of interionic distances $0 < d < \frac{\Delta R}{2}$ as observed in figure 1. If we note $R^*_{AB}$ and $R^*_{AC}$ the interionic distances in the mixture and $R_{AB}$, $R_{AC}$ in the simple salts we obtain

$$R^*_{AB} = R_{AB} - d \text{ and } R^*_{AC} = R_{AC} + d \tag{7}$$

---

[14] J. A. Wasastjerna, *Soc. Scient. Fenn. Comment. Phys. Math.*, XIV, 3 (1948).

[15] V. Hovi, *Soc. Scient. Fenn. Comment. Phys. Math.*, XV, 15 (1950).

[16] G. S. Durham and J. A. Hawins, *J. Chem. Phys.*, **19**, 149 (1951).

In what follows the interionic distances in the BAC groups are taken according to relation (7) and in the BAB and CAC groups they are considered as unchanged, respectively $R_{AB}$ and $R_{AC}$. It must be mentioned that d introduced in the computation by us has the meaning of an "average change" both in liquid and solid states, since in fact the common ion A exists in spatial groups with 6 close neighbours. The good agreement of the experimental data with the computed results for solid solutions shows that the averaging of the modification d is justified.

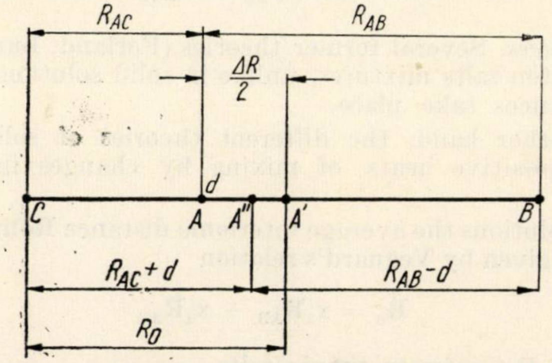


Fig. 1. — Interionic distances change for AB + AC mixture both in solid state $\left(\frac{\Delta R}{2}\right)$ and in melt (d).

*The Coulomb energy*. Although for pure salts the calculation of the Coulomb energy is very simple, in mixtures the problem becomes in the main very complicated because of the difficulty of evaluating the correct contribution of the long range interactions. A rigorous solution of this problem was not found so far, neither for solid solutions nor for the liquid ones.

In this work we have used the same approximation which is used currently in the solid solutions theory[14] admitting that the Madelung constant remains the same in solution and in simple salts.

The $U_{BB}$, $U_{CC}$ and $U_{BC}$ energies will be respectively:

$$U_{BB} = -\frac{2\,Ae^2}{R_{AB}}; \quad U_{CC} = -\frac{2\,Ae^2}{R_{AC}};$$

$$U_{BC} = -Ae^2\left(\frac{1}{(R_{AB}-d)} + \frac{1}{(R_{AC}+d)}\right).$$

In the case of the Coulomb energy the coordination number z has not to be considered because it is contained by the value of Madelung constant.

For the Coulomb interaction parameter we get:

$$B_{Co}{}^{u}{}_{l} = ANe^2\left[\frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{R_{AC}} - \frac{1}{(R_{AB}-d)} - \frac{1}{(R_{AC}+d)}\right]. \tag{8}$$

By expanding in powers of d and neglecting the terms containing powers of d greater than 2, we obtain :

$$B_{\mathrm{Coul}} = ANe^2\left(\frac{1}{R_{AC}^2} - \frac{1}{R_{AB}^2}\right)d - ANe^2\left(\frac{1}{R_{AB}^3} + \frac{1}{R_{AC}^3}\right)d^2 \qquad (8')$$

*Overlap-repulsion energy.* For the three types of ionic groups we have respectively :

$$U_{BB} = 2\,a\,\exp\left(\frac{r_A + r_B - R_{AB}}{\rho}\right); \qquad U_{CC} = 2\,a\,\exp\left(\frac{r_A + r_C - R_{AC}}{\rho}\right)$$

$$U_{BC} = a\,\exp\left(\frac{r_A + r_B - R_{AB}^*}{\rho}\right) + a\,\exp\left(\frac{r_A + r_C - R_{AC}^*}{\rho}\right).$$

Replacing $R_{AB}^*$ and $R_{AC}^*$ with their values in relation (7) we obtain for the repulsive interaction parameter :

$$B_{rep} = \left[z\,Na\,\exp\left(\frac{r_A + r_B - R_{AB}}{\rho}\right)\right]\left(e^{\frac{d}{\rho}} - 1\right) +$$

$$+\left[zNa\,\exp\left(\frac{r_A + r_C - R_{AC}}{\rho}\right)\right]\left(e^{-\frac{d}{\rho}} - 1\right) \qquad (9)$$

the coordination number being $z = 6$.

The expression (9) could be rewritten in a more advantageous form for computation taking into account that the terms in square parentheses represent exactly the repulsive part of the lattice energy of the two simple salts AB and AC, which we write as $E_{AB,\,rep}$ and $E_{AC,\,rep}$.

Then we get :

$$B_{rep} = E_{AB,\,rep}\left(e^{\frac{d}{\rho}} - 1\right) + E_{AC,\,rep}\left(e^{-\frac{d}{\rho}} - 1\right). \qquad (9')$$

Expanding according to Mac-Laurin and neglecting the terms containing powers of d greater than 2, one obtains the expression :

$$B_{rep} = \frac{d}{\rho}\left(E_{AB,\,rep} - E_{AC,\,rep}\right) + \frac{d^2}{2\,\rho^2}\left(E_{AB,\,rep} - E_{AC,\,rep}\right). \qquad (9'')$$

*The London and polarization energy.* The contribution of Van der Waals and of the polarization energy was computed by Lumsden [7] and we present here this calculation in a more generalized form, using equations (1), (2) and (3) of "ionic strict regular solutions" and bringing into computation the changes of interionic distances d, we suggested in this work.

Lumsden computed the interaction forces between B and C ions, the next-nearest neighbours.

In this case $z = 12$ and the distances between BB, CC and BC ions are $\sqrt{2}\,R_{AB}$, $\sqrt{2}\,R_{AC}$ and $\sqrt{R_{AB}^2 + R_{AC}^2}$ respectively.

We obtain for the London component $B_L$ of the interaction parameter the relation

$$B_L = \frac{z}{2} N \left[ \frac{C_{BB}}{(2R_{AB}^2)^3} - \frac{C_{CC}}{(2R_{AC}^2)^3} - \frac{2\,C_{BC}}{(R_{AB}^2 + R_{AC}^2)^3} \right]. \tag{10}$$

$C_{BB}$, $C_{CC}$ represent the London constants for interactions between ions of the same kind and $C_{BC}$ for ions of different kinds.

$C_{BC}$ is computed from the equation

$$C_{BC}^2 = C_{BB} \cdot C_{CC}.$$

As the change of d, introduced by us in the computations, does not affect the distances between B and C ions, we use further the unmodified Lumsden's relation for $B_L$.

Starting with the equation (6) Lumsden obtained the following relation for the polarization energy of the common ion A by the opposite B and C ions:

$$(U_{BC})_{pol} = -\,0.32\ \alpha e^2 \left( \frac{1}{R_{AB}^2} - \frac{1}{R_{AC}^2} \right)^2. \tag{11}$$

where $\alpha$ is the polarizability of the common ion.

The $(U_{BB})_{pol}$ and $(U_{CC})_{pol}$ energies being null one obtains for the interaction energy $W_{pol} = (U_{BC})_{pol}$ and for the polarization component of the interaction parameter

$$B_{pol} = -\ z\,0.32\ N\alpha e^2 \left( \frac{1}{(R_{AB} - d)^2} - \frac{1}{(R_{AC} + d)^2} \right)^2. \tag{11'}$$

In Lumsden's equation $d = 0$.

Expanding in series and keeping only the terms in powers of d up to 2, we obtain the following relation which allows the explicitation of the d parameter:

$$B_{pol} = -\ 0.32\ zN\alpha e^2 \left[ \frac{1}{R_{AB}^2} - \frac{1}{R_{AC}^2} + 2d \left( \frac{1}{R_{AB}^3} + \frac{1}{R_{AC}^3} \right) + \right. \\ \left. + 3d^2 \left( \frac{1}{R_{AB}^4} - \frac{1}{R_{AC}^4} \right) \right]^2. \tag{11''}$$

## RESULTS AND DISCUSSION

Starting with the experimental value of d for the NaBr + KBr system, an attempt to calculate the interaction potential for all alkali halides having heats of mixing data determined by calorimetric methods is made.

For NaBr + KBr there are two very concordant values [1,17] of the experimental heat of mixing. Taking an average value, $B_{exp}$ was obtained as 550 cal/mol.

---

[17] I. G. Murgulescu and D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964).

From the equation :

$$B_{Coul} + B_{pol} + B_{rep} = B_{exp} - B_{L} \tag{12}$$

using (8′), (9″), (10) and (11″), a value of 0.0133 Å was obtained for d.

Considering that the packing is the more difficult as the difference $\Delta R = R_{AB} - R_{AC}$ is greater and the radius of common ion $r_A$ smaller, the following rather intuitive relation was proposed :

$$d = K \frac{\Delta R}{r_A} . \tag{13}$$

In the NaBr + KBr system $\Delta R = 0.313$ Å and $r_A = 1.965$ Å. If the London potential is also considered, $K = 0.0835$ Å is obtained and if the same is neglected (in equation (12) $B_L = 0$) $d = 0.0203$ Å and $K = 0.1274$ Å.

Using a d computed from the relation (13) and the relations (8), (9″), (10) and (11′), the 4 components of the interaction potential have been computed. The constants needed in calculations are all given in tables 1 and 2, the interionic distances being taken from Wychoff,[18] the London constants from Mayer[12] (following the author's indications the C constant was multiplied by $S_6'' = 1.8$, which represents a correction for (+ +) and (− −) bonds), the polarizabilities from Kordes[19] and the overlap-repulsion energies of the simple salts from Douglas.[20]

*Table 1*

**Interionic distances R (Å) and repulsive energies $E_{rep}$ (Kcal/mol)**

| | R | $E_{rep}$ | | R | $E_{rep}$ | | R | $E_{rep}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 2.565 | 24.4 | LiBr | 2.745 | 20.8 | LiI | 3.000 | 17.0 |
| NaCl | 2.814 | 22.2 | NaBr | 2.980 | 19.8 | NaI | 3.231 | 16.7 |
| KCl | 3.139 | 20.2 | KBr | 3.293 | 18.4 | KI | 3.526 | 16.1 |
| RbCl | 3.27 | 19.5 | RbBr | 3.427 | 18.0 | RbI | 3.663 | 16.0 |
| CsCl | 3.47 | 16.3 | CsBr | 3.61 | 15.9 | CsI | 3.84 | 14.4 |

*Table 2*

**Ionic polarizability ($10^{-24}$ cm$^3$) and London constants (cal. Å$^6$ $10^{20}$)**

| Ion | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α | 0.073 | 0.23 | 0.78 | 1.26 | 2.15 | 2.72 | 3.80 | 5.91 |
| C | 0.174 | 4.015 | 58.07 | 141.96 | 363.28 | 289.19 | 470.83 | 960.78 |

---

[18] WYCHOFF, "Crystal Structure", Interscience, New York, 1948.

[19] E. KORDES, *Z. Electrochem.*, **59**, 551 (1955).

[20] T. B. DOUGLAS, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2461 (1963).

*Table 3*

**Interaction potentials (Cal/mol)**

| System | d (Å) | | $B_{Coul}$ | | $B_{rep}$ | | $B_L$ | $B_{pol}$ | | $B'_{pol}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | *a* | *b* | *a* | *b* | | *a* | *b* | |
| Systems with common cation | | | | | | | | | | |
| (Cl−Br)Li | 0.020 | 0.030 | 199 | 279 | −133 | −142 | 132 | −10 | −4 | −17 |
| (Cl−Br)Na | 0.014 | 0.021 | 102 | 145 | −63 | −64 | 76 | −19 | −15 | −27 |
| (Cl−Br)K | 0.0096 | 0.015 | 48 | 71 | −35 | −42 | 46 | −33 | −20 | −43 |
| (Cl−Br)Rb | 0.0087 | 0.013 | 40 | 58 | −26 | −30 | 37 | −44 | −39 | −56 |
| (Cl−Br)Cs | 0.0078 | 0.010 | 24 | 34 | −1 | +2 | 31 | −45 | −40 | −54 |
| (Cl−I)Cs | 0.018 | 0.027 | 151 | 227 | −57 | −55 | 215 | −259 | −231 | −313 |
| (Br−I)Rb | 0.013 | 0.020 | 76 | 113 | −51 | −59 | 105 | −72 | −62 | −90 |
| (Br−I)Cs | 0.011 | 0.017 | 54 | 81 | −33 | −37 | 84 | −89 | −79 | −108 |
| Systems with common anion | | | | | | | | | | |
| (Li−Na)Cl | 0.0114 | 0.018 | 162 | 242 | −49 | −52 | 35 | −936 | −844 | −1200 |
| (Li−Na)Br | 0.0099 | 0.015 | 116 | 164 | −12 | −5 | 25 | −814 | −743 | −1000 |
| (Li−K)Cl | 0.0214 | 0.040 | 736 | 1087 | −195 | −187 | 406 | −3589 | −3241 | −4400 |
| (Li−K)Br | 0.023 | 0.035 | 517 | 768 | −71 | −41 | 207 | −3298 | −2996 | −3800 |
| (Li−Rb)Cl | 0.033 | 0.049 | 1048 | 1541 | −271 | −253 | 826 | −4786 | −4327 | −5800 |
| (Li−Rb)Br | 0.029 | 0.044 | 762 | 1132 | −102 | −42 | 622 | −4516 | −4108 | −5300 |
| (Li−Cs)Cl | 0.042 | 0.063 | 1584 | 2330 | −710 | −801 | 1541 | −7067 | −5961 | −8100 |
| (Li−Cs)Br | 0.037 | 0.056 | 1137 | 1693 | −320 | −312 | 1223 | −4457 | −5647 | −7700 |
| (Na−K)Cl | 0.015 | 0.023 | 164 | 305 | −28 | −39 | 206 | −907 | −784 | −1100 |
| (Na−K)Br | 0.013 | 0.020 | 151 | 224 | −25 | −16 | 159 | −834 | −760 | −1000 |
| (Na−K)I | 0.011 | 0.017 | 96 | 143 | −1 | +11 | 108 | −752 | −694 | −900 |
| (Na−Rb)Cl | 0.021 | 0.032 | 380 | 564 | −87 | −71 | 530 | −1515 | −1367 | −1800 |
| (Na−Rb)Br | 0.019 | 0.029 | 288 | 530 | −41 | −18 | 406 | −1511 | −1378 | −1800 |
| (Na−Rb)I | 0.016 | 0.025 | 194 | 290 | 7 | +35 | 273 | −1438 | −1327 | −1700 |
| (Na−Cs)Cl | 0.030 | 0.046 | 716 | 1070 | −386 | −444 | 1137 | −2618 | −2367 | −3200 |
| (Na−Cs)Br | 0.027 | 0.041 | 531 | 792 | −201 | −212 | 971 | −2573 | −2341 | −3200 |
| (Na−Cs)I | 0.023 | 0.035 | 358 | 534 | −85 | −72 | 641 | −2487 | −2294 | −3000 |
| (K−Rb)Cl | 0.006 | 0.009 | 50 | 39 | −6 | +4 | 76 | −89 | −82 | −100 |
| (K−Rb)Br | 0.0056 | 0.0087 | 22 | 16 | −2 | +2 | 58 | −100 | −91 | −100 |
| (K−Rb)I | 0.005 | 0.006 | 17 | 19 | +2 | +2 | 40 | −138 | −110 | −200 |
| (K−Cs)Cl | 0.015 | 0.023 | 153 | 229 | −142 | −179 | 386 | −481 | −436 | −600 |
| (K−Cs)Br | 0.013 | 0.021 | 115 | 172 | −74 | −88 | 317 | −481 | −439 | −600 |
| (K−Cs)I | 0.012 | 0.018 | 84 | 124 | −42 | −47 | 226 | −508 | −469 | −600 |
| (Rb−Cs)Cl | 0.009 | 0.014 | 52 | 79 | −76 | −101 | 122 | −156 | −140 | −200 |
| (Rb−Cs)Br | 0.008 | 0.012 | 36 | 54 | −40 | −54 | 122 | −142 | −130 | −200 |
| (Rb−Cs)I | 0.007 | 0.010 | 25 | 37 | −20 | −34 | 77 | −144 | −133 | −200 |

*a*) London component is considered.

*b*) London component is neglected.

$B'_{pol}$ is computed according to Lumsden's relation.

The results obtained for the interaction potentials are given in table 3. Computations are made for two hypotheses : with and without considering the London energies. In the same table are presented the values of $B_{pol}$ computed according to Lumsden's relation (11) that is taking d = 0. $B'_{pol}$ and $B_L$ have been also computed by Lumsden. [7,8] For $B'_{pol}$ our results are identical with Lumsden's results but for $B_L$ they are different because of some errors in the C constant used by Lumsden; in fact these errors have been mentioned later by the author. [8]

In table 4 are presented the experimental total interaction parameters ($B_{exp}$) and those computed with the equations :

$$B_I = B_{Coul} + B_{rep} + B_{pol} + B_L \tag{14}$$

$$B_{II} = B_{Coul} + B_{rep} + B_{pol} \tag{15}$$

$$B_{III} = B_{Coul} + B_L \tag{16}$$

$B_{III}$ represents just the interaction parameter computed according to Lumsden's theory.

In the computation of the London potential we multiplied the C constant by $S''_6 = 1.8$ according to the indications of Born and Mayer. [11-13] Lumsden neglected this factor in his computations. Values written in parentheses in table 4 give the total potentials $B_{III}$ as calculated by Lumsden; in this calculations was considered $S''_6 = 1$. As can be seen, in this case the discrepancy between Lumsden's theory and the experiment becomes appreciable.

To our knowledge a rigorous comparison of Lumsden's theory with experimental heats of mixing was not made so far.

The comparison we make in this work (with the above mentioned correction referring to the 1.8 factor) shows that Lumsden's theory is in qualitatively good agreement with the experiment. By introducing the interaction parameters $B_{pol}$ and $B_L$, Lumsden's theory represents a real progress in the problem of molten salts heat of mixing.

However it is noticeable that for most systems (except LiX–(K, Rb, Cs)X), Lumsden's theory leads to a minus of endothermic energy, which is corrected by the Coulombic component introduced by us. In most systems (except LiX – (K, Rb, Cs)X), the $B_I$ computed by us is in a better agreement with the experiment than the $B_{III}$ computed according to Lumsden's theory.

As can easily be seen $B_{Coul}$ and $B_L$ are approximately equal with exception of the systems having caesium as one of the cations. In these cases $B_L > B_{Coul}$. In mixtures with common cation $B_{Coul}$ and $B_L$ predominate, the polarization component $B_{pol}$ being small. For systems with common anion $B_{pol}$ is predominant.

In (K–Cs)X and (Rb–Cs)X systems $B_{Coul}$ and $B_L$ counterbalance $B_{pol}$ and this explains the quasi-null heat of mixing of these systems.

If $B_L$ is zero, one obtains the results expressed by the total potential $B_{II}$. As seen in table 4 in this case a good agreement with the experiment was obtained except the systems (K–Cs)X and (Rb–Cs)X which give too great negative deviations. The contribution of London forces is put into evidence by the behaviour of these mixtures.

*Table 4*

**Total interaction potentials (cal/mol)**

| System | $\frac{\Delta R}{R_{AB} + R_{AC}}$ | $B_I$ | $B_{II}$ | $B_{III}$ | $B_{exp.} = 4\,H^E_{0.5}$ * |
|---|---|---|---|---|---|
| Systems with common cation | | | | | |
| (Cl−Br)Li | 0.0338 | 188 | 133 | +115(56) | +50 |
| (Cl−Br)Na | 0.0286 | 96 | 66 | + 42(15) | +100, +200*[17] |
| (Cl−Br)K | 0.0239 | 26 | 9 | − 4(−18) | + 60, +220*[17] |
| (Cl−Br)Rb | 0.0234 | 7 | −19 | − 25(−36) | + 50, +253*[22] |
| (Cl−Br)Cs | 0.0197 | 9 | − 4 | − 29(−37) | − 30 |
| (Cl−I)Cs | 0.0506 | 50 | −59 | − 88(−194) | +130 |
| (Br−I)Rb | 0.0332 | 59 | − 8 | + 36(−32) | +120 |
| (Br−I)Cs | 0.0308 | 16 | −35 | − 8(−61) | +100 |
| Systems with common anion | | | | | |
| (Li−Na)Cl | 0.0463 | − 788 | − 654 | −1195(−1181) | −1120 |
| (Li−Na)Br | 0.0410 | − 685 | − 584 | − 975(− 986) | − 780 |
| (Li−K)Cl | 0.1002 | −2642 | −2341 | −4000(−4175) | −4245 |
| (Li−K)Br | 0.0907 | −2645 | −2269 | −3593(−3685) | −3487 |
| (Li−Rb)Cl | 0.120 | −3183 | −3039 | −4974(−5341) | −5082, −4120*[22] |
| (Li−Rb)Br | 0.110 | −3234 | −3018 | −4678(−4955) | −4600 |
| (Li−Cs)Cl | 0.1495 | −4652 | −4432 | −6559(−7244) | −6082 |
| (Li−Cs)Br | 0.1360 | −2417 | −4266 | −6477(−7021) | −5467 |
| (Na−K)Cl | 0.0545 | − 565 | − 518 | − 894(− 986) | − 522 |
| (Na−K)Br | 0.0490 | − 550 | − 550 | − 841(− 912) | − 540, 560*[17] |
| (Na−K)I | 0.0430 | − 549 | − 540 | − 792(− 840) | − 530 |
| (Na−Rb)Cl | 0.0749 | − 692 | − 874 | −1270(−1506) | − 810, −952*[22] |
| (Na−Rb)Br | 0.069 | − 858 | − 869 | −1394(−1575) | − 880 |
| (Na−Rb)I | 0.062 | − 958 | −1002 | −1421(−1545) | −1350 |
| (Na−Cs)Cl | 0.104 | −1151 | −1741 | −2063(−2548) | − 980 |
| (Na−Cs)Br | 0.095 | −1272 | −1761 | −2229(−2661) | −1155 |
| (Na−Cs)I | 0.086 | −1572 | −1832 | −2359(−2644) | −1900 |
| (K−Rb)Cl | 0.0201 | 31 | − 39 | − 24(− 58) | + 20, +64*[22] |
| (K−Rb)Br | 0.0199 | − 22 | − 74 | − 42(− 68) | 0 |
| (K−Rb)I | 0.0190 | − 79 | − 89 | − 160(− 178) | − 70 |
| (K−Cs)Cl | 0.050 | − 84 | − 386 | − 214(− 386) | + 190 |
| (K−Cs)Br | 0.046 | − 123 | − 355 | − 283(− 424) | + 90 |
| (K−Cs)I | 0.042 | − 240 | 392 | − 374(− 475) | − 160 |
| (Rb−Cs)Cl | 0.029 | − 58 | − 162 | − 78(− 132) | + 80 |
| (Rb−Cs)Br | 0.026 | − 24 | − 128 | − 78(− 132) | + 55 |
| (Rb−Cs)I | 0.023 | − 62 | − 130 | − 123(− 157) | − 60 |

* Experimental data for mixtures with common cation are taken from Kleppa and collab.'s work,[21] while for mixtures with common anion from [1].

Data marked with* are according to Murgulescu and Marchidan.

Values in parentheses are according to Lumsden's theory considering $S_6'' = 1$.

---

[21] O. J. Kleppa, L. S. Hersh and J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963).

[22] I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan and C. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1031 (1966).

If only the Coulomb potential $B_{\mathrm{Coul}}$ is admitted as endothermic component, its dependence on the geometric factor $\frac{\Delta R}{R_1 + R_2}$ being univocal and not exhibiting the "specificity" of the London's potential, the theory loses its suppleness and deviations as the ones mentioned above cannot be explained.

The relations we established for the interaction potentials allow the computation of the d change from heats of mixing and in this way a possible improvement of equation (13).

For instance, if we take in the KBr + KCl system as basis the experimental data obtained by Murgulescu and Marchidan, [17] the following distribution of the interaction potentials is found :

| d(Å) | $B_{\mathrm{Coul}}$ | $B_{\mathrm{rep}}$ | $B_{\mathrm{L}}$ | $B_{\mathrm{pol}}$ | $B_{\mathrm{Total}}$(cal.) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.0374 | 152 | 32 | 39 | −11 | 212 |

As may easily be seen in this case, the Coulomb potential prevails and the repulsive potential becomes positive. It is also possible for some systems having a very small volume increase on fusion (e.g. AgBr + AgCl) to have $d \simeq \frac{\Delta R}{2}$. This explains the agreement with the experimental

*Table 5*

**Interaction potentials (cal/mol) in solid solution**

| System | $\frac{\Delta R}{2}$ | $B_{\mathrm{L}}$ | $B_{\mathrm{Coul}}$ | $B_{\mathrm{rep}}$ | $B_{\mathrm{total}}$ | $B_{\mathrm{exp.}} = 4H^{E}_{0.5}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (Cl−Br)Na | 0.083 | 76 | 329 | 638 | 1043 | 1508 [23] |
| (Br−I)Na | 0.125 | 199 | 611 | 1287 | 2097 | 2400 [25] |
| (Cl−Br)K | 0.077 | 46 | 207 | 559 | 812 | 900 [24] |
| (Br−I)K | 0.116 | 127 | 398 | 1189 | 1714 | 1800 [25] |
| (Cl−Br)Rb | 0.078 | 37 | 190 | 629 | 856 | 760 [23] |
| (Na−K)Cl | 0.162 | 206 | 1165 | 3760 | 5131 | 4228 [25] |
| (K−Rb)Cl | 0.065 | 76 | 151 | 573 | 800 | 868 [24] |
| (Na−K)Br | 0.156 | 159 | 923 | 3293 | 4375 | 3464 [25] |
| (Na−K)I | 0.147 | 108 | 791 | 2741 | 3640 | 2480 [25] |

---

[23] V. Hovi, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, I, 190 (1955).
[24] V. Hovi, *Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math.*, XV, 12 (1950).
[25] M. W. Lister and N. F. Meyers, *J. Phys. Chem.*, **62**, 145 (1958).

data obtained for such systems when Wasastjerna's theory of solid solutions is applied to molten salts mixtures. [27,28]

From the table 4 one can notice that in LiX – (K, Rb, Cs)X systems the results computed by us are smaller than the experimental ones; the results computed according to Lumsden's theory ($d \cong 0$) give a good agreement.

The behaviour of these systems could be explained by the existence of a local ordering due to the high value of the interaction potential. This interaction potential being negative, the exchange reaction

$$1/2\,\mathrm{BAB} + 1/2\,\mathrm{CAC} = \mathrm{BAC} \qquad \text{(a)}$$

is displaced toward the right and then the number of BAC bonds and consequently the heat of mixing increases.

On the other hand, it is possible that the model proposed by us is not fitted for mixtures in this class. The lithium having a very high polarizing power, could produce a change of the lithium – halogen bonding energy in the sense of increase of the percentage of covalent bond. This would require a different treatment of the problem.

If in (8), (9″), (10) and (11′) equations, $d = \frac{\Delta R}{2}$ is introduced the relations we suggest can be applied to ionic solid solutions. The polarization potential $B_{pol}$ becomes null and the total interaction potential is

$$B = B_{Coul} + B_{rep} + B_{L}.$$

In table 5, B thus computed is compared with the interaction potential $B = 4\,H^{E}_{0.5}$ determined by calorimetric method. [24-26] A good agreement with the experimental data was generally found. As may be seen the most important term is the repulsive component $B_{rep}$.

The too high values obtained for the (Na–K)I, (Na–K)Cl, (Na–K)Br systems can be explained by assuming the existence of a local ordering produced by the great value of the interaction potential. The B potential being positive the reaction (a) is displaced toward the left, the number of BAC bond decreases and the heat of mixing takes values smaller than the computed ones. As in the present work we remained within the limits of the "strict regular solutions" theory, the calculation of the coordination number was not made.

Concerning the solid solutions there are in the literature two representative theories: the Wasastjerna and Hovi [14,15] theory and the Durham and Hawkins [16] theory. Wasastjerna used for the repulsive energy of pure ionic crystals a semiempirical relation established by himself and reached the conclusion that the repulsive component of the heat of mixing is about 4 times the Coulomb component.

---

[26] T. Douglas, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4669 (1966).

[27] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Rev. Chim. Acad. R. P. Roumaine*, **6**, 29 (1961).

[28] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), **219**, 114 (1962).

Durham and Hawkins neglected the Coulomb component. These authors computed the repulsive component starting with Born Mayer's equation, but they used a more complicated computing method than the one presented in this work.

Figure 2 represents the variation of $B_{Coul}$ and $B_{rep}$ *versus* the change of interionic separations in NaBr + KBr system. The d = 0 position corresponds to the unmodified interionic separations.

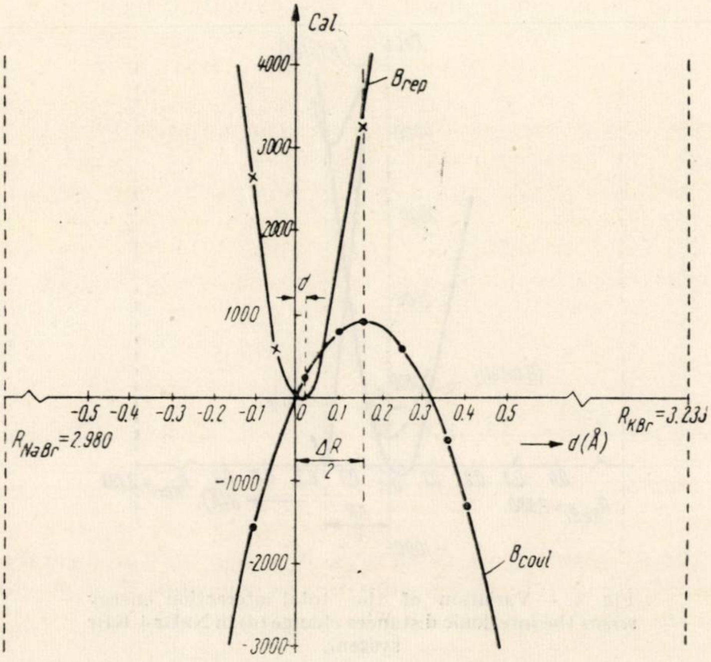


Fig. 2. – Interaction potentials $B_{Coul}$ and $B_{rep}$ variation *versus* the interionic distances change (d) in NaBr + KBr system.

For solid solutions $d = \frac{\Delta R}{2}$. In this case $B_{rep} \gg B_{Coul}$, the repulsion potential being the main component of the heat of mixing; this result is in accordance with other theories of ionic solid solutions.

Figure 3 presents the total interaction potential for the fused mixture $(B_{total})_l$, when $B_{pol}$ and $B_L$ have been neglected. As may be seen, in this case the minimum of the curve is close to d = 0.

The problem is why the A ion is not placed in the minimum energy position? It is very likely that in the case of a very stiff lattice, as in solid solutions, the $d = \frac{\Delta R}{2}$ position corresponds to conditions of performing a minimum volume, and that another arrangement of ions would require an increase in volume. In the case of a solid lattice this volume increase requires a supplementary positive energy which probably is minimum in the $d = \frac{\Delta R}{2}$ position. On figure 3 we represented this energy by a hypothetical curve $(B_v)_s$.

In this case the total interaction energy of the solid solution is the curve $(B_{tot})_s$, which has its minimum at $d = \frac{\Delta R}{2}$. This hypothesis is supported by the following fact : according to the data existing in literature the excess volume of the fused mixtures at AB + AC type is always positive while the excess volume of the solid solutions is quasi-null. Therefore, to achieve an arrangement of the B and C ions around the A ion without a substantial change of interionic distances an increase in volume is required ; this increase can be easily achieved in molten salts because of the existing holes.

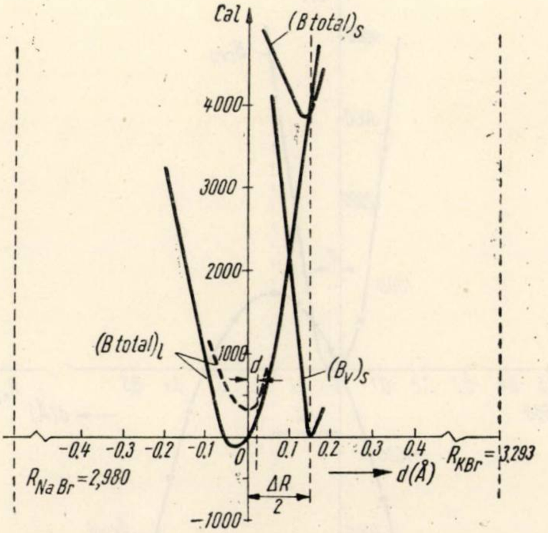


Fig. 3. — Variation of the total interaction energy *versus* the interionic distances change (d) in NaBr+KBr system.

In solid solutions this volume increase would imply a great supplementary energy. From the energetic point of view, the change of interionic distances seems to be more advantageous than the volume increase.

It is likely that in molten salts also a $(B_V)_l$ component exists which is certainly a flatter curve (toward the energy axis) than for solid solutions, but high enough to change the $(B_{tot})_l$ curve into the dotted line on figure 3 ; in this case the energy minimum is found at a distance d as was considered in this work.

In Lumsden's relations as well as in those proposed by us there occur a lot of approximate parameters.

For instance even the coordination number z, which we considered the same as for the solid state, is actually different for liquids and probably smaller. We also recall the approximate nature of Madelung's constant as well as of equation (13) by means of which the distance d was computed. In our model these approximations are reflected by the distance d to which an absolute value can in no case be assigned.

Nevertheless the analysis carried out in this paper allows to draw some conclusions on the contribution of each component of the ionic bond to the heat of mixing and gives a general treatment to total ionic solutions both in solid and liquid states.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 31–38 (1968)

# THE ANODIC BEHAVIOUR OF TITANIUM IN OXALIC ACID SOLUTIONS

O. RADOVICI and S. CIOLAC

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galați, 31

*Received May 26, 1967*

The behaviour of titanium in oxalic acid in the absence and in the presence of $F^-$ or $Cl^-$ ions is investigated. The experiments show that the dissolution of titanium in oxalic acid increases appreciable when the temperature and the concentration of $F^-$ ions increase. A mechanism of the dissolution process is proposed.

## INTRODUCTION

In our previous paper we have studied the anodic behaviour of titanium in alkaline solutions. A good corrosion resistance was observed for the metal in these conditions.

This report deals with the anodic behaviour of titanium in oxalic acid solutions at different temperatures and in the absence or presence of $Cl^-$ and $F^-$ ions.

## EXPERIMENTAL

Potentiostatic and potentiokinetic analysis of the anodic behaviour of commercial grade titanium was effected in deaerated 10% oxalic acid solutions. In order to investigate the influence of halogenide ions on the anodic behaviour of the metal, NaCl or NaF of different concentrations was added to oxalic acid solutions. Experiments were carried out at 25°, 50° and 75°. The temperature was maintained with a precision of 0.2°, by means of a thermostat bath.

A conventional glass electrode, a Haber-Luggin probe leading to the saturated calomel electrode, was used for all the experiments. Pure hydrogen was passed through the solution in order to deaerate it. The potentiostatic equipment comprised an electronic potentiostat fitted with a motor driven helycal potentiometer. A gear train allowed for speed variation. A recorder was used as a current measuring instrument.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The anodic data for 10% oxalic acid at 25° in the absence and in the presence of NaCl are shown in figure 1.

For the lower part of the curve a Tafel relationship between current and potential can be observed, i.e. :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \qquad (1)$$

which gives by extrapolation to $\eta = 0$ an exchange current $i_0 = 1.1 \times 10^{-6}$ A/cm2 for oxalic acid solution and $i_0 = 3 \times 10^{-7} \mathrm{A/cm^2}$ for oxalic acid and $Cl^-$ ions. These values indicate that the dissolution of titanium in oxalic acid solution is a very slow process and that the $Cl^-$ ions (which are specifically absorbed on the metallic surface) have an inhibiting effect on the dissolution rate.

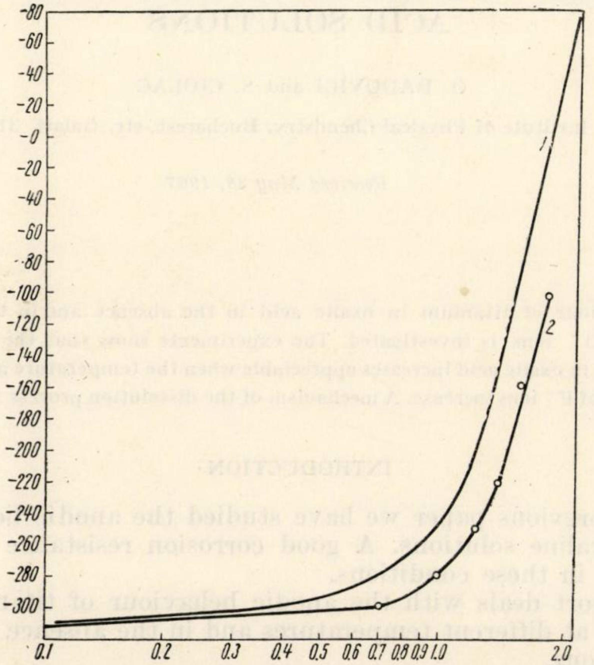


Fig. 1. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ at 25°, in the absence (*1*) and in the presence of NaCl(*2*).

This behaviour is in agreement with the results found by Mazza and Green[1] for stainless steels.

The linear Tafel-like region observed for $C_2O_4H_2$ and $C_2O_4H_2 + Cl^-$ ions at 25° may be due to phenomena such as field assisted film growth and ionic conduction in the film, which are slow processes.

For the upper part of the curves there is not an important increase in the current density with the increase of the potential i.e. the curve indicates that the film formed previously, thickens with the increase in the anodic potential. The passivity current, $i_p$, for a large domain of potential is approximately 2.5 $\mu$A. This value is nearly the same as that which was found by Stern and Wissenberg[2] for titanium in $H_2SO_4$ and HCl at the same temperature.

The anodic behaviour of titanium in oxalic acid solution, in the absence and in the presence of $Cl^-$ ions at 50° and 75°, are shown in figures 2 and 3.

---

[1] F. Mazza and N. D. Green, 2e Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, *Compt. rend.*, **401** (1966).

[2] M. Stern and H. Wissenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 755 (1959).

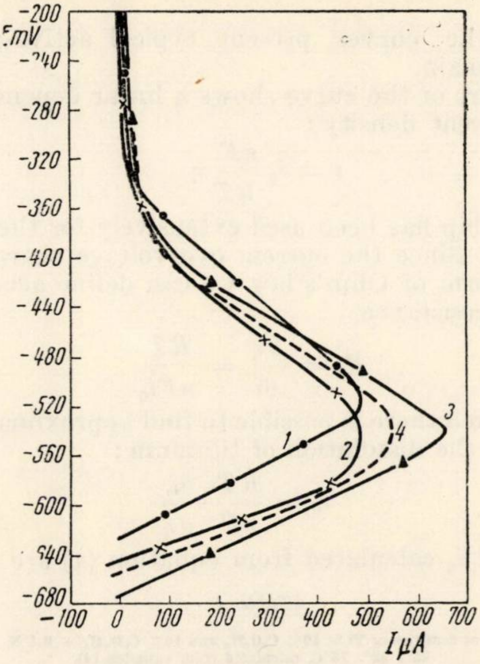


Fig. 2. — Anodic polarization curves of Ti in 10% $C_2O_4H_2$(*1*); 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaCl (*2*); 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaCl (*3*) and 10% $C_2O_4H_2$ + 0.5 N NaCl (*4*) at 50°.

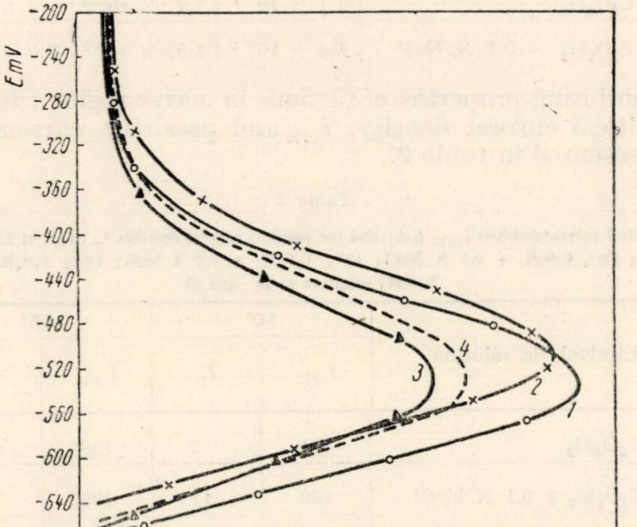


Fig. 3. — Anodic polarization curves of Ti in 10% $C_2O_4H_2$(*1*); 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaCl (*2*); 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaCl (*3*) and 10% $C_2O_4H_2$ + 0.5 N NaCl (*4*) at 75°.

For both cases the curves present typical active-passive transition and a passivity domain.

The active part of the curve shows a linear dependence of the overvoltage on the current density:

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \tag{2}$$

This relationship has been used extensively for the study of the fast electrode processes. Since the current-overvoltage characteristic of equation (2) is of the form of Ohm's law we can define according to Vetter[3] a charge transfer resistance

$$R_0 = \frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{RT}{nFi_0} \tag{3}$$

From equation 3 there is possible to find approximately the exchange current density for the dissolution of titanium:

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \frac{\partial i}{\partial \eta} \tag{4}$$

The values of $i_0$ calculated from equation (4) are shown in table 1.

*Table 1*

**The exchange current densities of Ti in 10% $C_2O_4H_2$ and 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaF solutions at 25°, 50°, 75°C, calculated from equation (4)**

| Solution | 25° | 50° | 75° |
|---|---|---|---|
| | $i_0$ | $i_0$ | $i_0$ |
| 10% $C_2O_4H_2$ | $1.1 \times 10^{-6}$ | $1.4 \times 10^{-4}$ | $7 \times 10^{-4}$ |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaF | $5.4 \times 10^{-4}$ | $1.52 \times 10^{-3}$ | $3.2 \times 10^{-3}$ |

The inhibiting properties of $Cl^-$ ions in active region can be observed from the critical current density, $I_{crit}$ and passivity current density $I_p$, which are presented in table 2.

*Table 2*

**The critical current densities $I_{crit}$ (μA), and the passivity current densities $I_p$ (μA), of Ti in 10% $C_2O_4H_2$; 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaCl; 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaCl; 10% $C_2O_4H_2$ + 0.6 N NaCl solutions at 50° and 75°**

| Electrolytic solution | 50° | | 75° | |
|---|---|---|---|---|
| | $I_{crit}$ | $I_p$ | $I_{crit}$ | $I_p$ |
| 10% $C_2O_4H_2$ | 485 | 7 | 4280 | 80 |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaCl | 480 | 11 | 4050 | 86 |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaCl | 660 | 13 | 3000 | 41 |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.5 N NaCl | 550 | 13 | 3300 | 49 |

---

[3] K. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag, Berlin, 1961, p. 134.

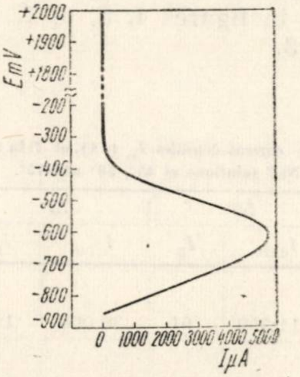


Fig. 4. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ + + 0.1 N NaF solutions at 25°.

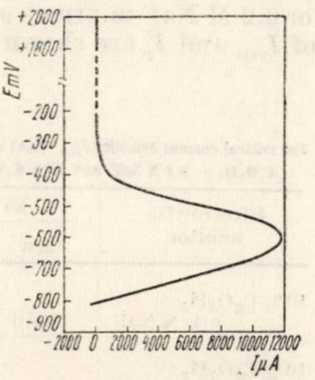


Fig. 5. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ + + 0.1 N NaF solutions at 50°.

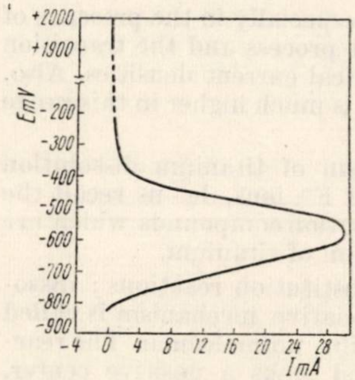


Fig. 6. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaF solutions at 75°.

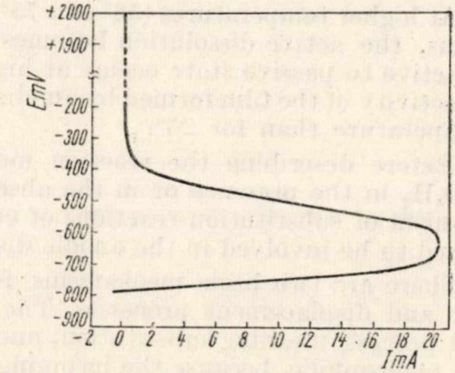


Fig. 7. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaF solutions at 50°.

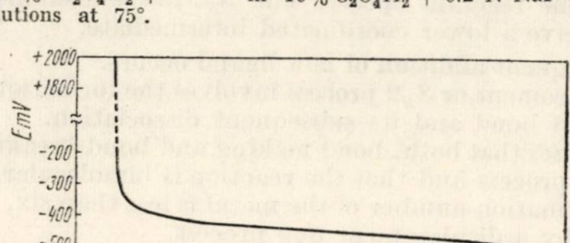


Fig. 8. — Anodic polarization curves of Ti in 10 % $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaF solutions at 75°.

The anodic polarization curves for titanium in 10% oxalic acid +0.1 M NaF or 0.2 M NaF mixtures are shown in figures 4, 5, 6, 7, 8 and the values of $I_{crit}$ and $I_p$ are shown in table 3.

*Table 3*

**The critical current densities $I_{cri}$ (μA) and the passivity current densities $I_p$ (μA), of Ti in 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaF and 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaF solutions at 25°, 50° and 75°.**

| Electrolytic solution | 25° | | 50° | | 75° | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_{crit}$ | $I_p$ | $I_{crit}$ | $I_p$ | $I_{crit}$ | $I_p$ |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.1 N NaF | 5350 | 62 | 11.250 | 91 | 30.000 | 190 |
| 10% $C_2O_4H_2$ + 0.2 N NaF | — | — | 20.200 | 185 | 57.500 | 906 |

The data presented above show that the titanium electrode in $C_2O_4H_2$ or $C_2O_4H_2$ + $Cl^-$ gives basically anodic film formation and growth at 25°.

At higher temperatures (50° and 75°) and especially in the presence of $F^-$ ions, the active dissolution becomes a fast process and the transition from active to passive state occurs at high critical current densities. Also, the reactivity of the film formed by anodization is much higher in this range of temperature than for 25°.

Before describing the reaction mechanism of titanium dissolution in $C_2O_4H_2$ in the presence or in the absence of $F^-$ ions, let us recall the mechanism of substitution reactions of coordination compounds which are supposed to be involved in the anodic dissolution of titanium.

There are two basic mechanisms for substitution reactions : dissociative and displacement processes. The dissociative mechanism is called an $S_N1$ process, meaning substitution, nucleophilic, unimolecular. The reaction is nucleophilic, because the incoming ligand seeks a positive center, the metal ion, and is unimolecular, because the rate determination step involves only one reactant species. The $S_N1$ mechanism involves the loss of a ligand to give a lower coordinated intermediate.

The subsequent addition of new ligand occurs.

The displacement or $S_N2$ process involves the formation of an additional metal ligand bond and its subsequent dissociation.

This suggests that both, bond making and bond breaking, are important in an $S_N2$ process and that the reaction is bimolecular. Complexes in which the coordination number of the metal is less than six, would be more likely to react by a displacement $S_N2$ process.

Only a limited number of rate and mechanistic studies of reaction of tetrahedral or less than six metal complexes have been made. Their substitution reactions are frequently very fast. It is quite possible that the rapid reactions are at least a partial indication that $S_N2$ processes are occurring.[4]

---

[4] F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964, p. 141.

## MECHANISM OF ACTIVE DISSOLUTION OF TITANIUM IN $C_2O_4H_2$ SOLUTIONS

In order to establish the dissolution mechanism of titanium in $C_2O_4H_2$ in this potential range, it is necessary to know the structure of complexes $Ti^{3+}$ + oxalic acid. Unfortunately little attention was paid to this compound. The most reliable data are those of Pecsok[5] and Viollet[6] which show that the complex compounds are of the form: $Ti\ (C_2O_4^{2-})_2$ or $Ti(C_2O_4H)^-$. These compounds have a maximum of adsorption at 3,900 Å.

By spectrophotometric analysis of the $C_2O_4H_2$ solution in which titanium was anodically dissolved, we obtained adsorption spectra with a maximum of adsorption at 4000 Å, which indicate that a complex compound of trivalent titanium is formed in the active dissolution region.

According to this work, the most probable mechanism of anodic dissolution of titanium is expressed by the equations:

$$Ti + 2\ C_2O_4^{2-} \xrightarrow{k_1} Ti(C_2O_4)_2^- \tag{I}$$

or

$$Ti + 2\ C_2O_4H^- \xrightarrow{k_2} Ti(C_2O_4H)^+ \tag{II}$$

In mixed $C_2O_4H_2 + NaCl$, the $Cl^-$ ions do not interact with titanium (III) oxalic acid complexes and consequently no mixed complex is formed.

In mixed $C_2O_4H_2 + NaF$ solutions, it was observed that the anodic dissolution rate is much higher than in pure $C_2O_4H_2$ solutions. These results suggest that the increase in the rate of dissolution observed could be interpreted by mixed complex compound formation between titanium and $C_2O_4^{2-}$ and $F^-$ ligands.

As it was shown previously the mechanism of this mixed complex compound formation is an $S_N2$ process in which the $C_2O_4^{2-}$ ligand is replaced by the $F^-$ ligand.

$$Ti(C_2O_4)_2 + F^- \xrightarrow{k'_1} Ti(C_2O_4)_2F \xrightarrow{k'_2} Ti\ C_2O_4F^- + C_2O_4^{--}$$

This is a fast process and the reaction rate depends on $F^-$ ions concentration.

$$\text{rate} = k_1[F^-].$$

## ACTIVE TO PASSIVE TRANSITION BEHAVIOUR

In all anodic curves the passivating potential is at $-0.320$ V against saturated calomel electrode; this value is the same as that found by Stern and Wissenberg[2] for titanium in HCl and $H_2SO_4$ solutions.

The value is nearly as high as the value of the formation potential of $TiO_2$ from $Ti^{++}$ ions according to the Pourbaix[7] potential-pH diagram.

$$Ti^{++} + 2\ H_2O = TiO_2 + 4\ H^+ + 2\,e \quad E = -502\ \text{mV}$$

---

[5] R. L. Pecsok, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1304 (1951).

[6] P. Viollet, "Thèse, Faculté des Sciences", Montpellier, 1962.

[7] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars & C$^{ie}$, Paris, 1963, p. 213.

In our case the trivalent titanium mixed complex have to oxidize to a tetravalent compound and successively in a hydrated titanium oxide.

The reaction rate of this reaction is as high as the dissolution rate (i.e. a fast process), because the slope of the curve in the transition region is the same as in the active region.

The most probable mechanism of the oxidation reaction is represented by the following equations :

$$\mathrm{Ti\,(C_2O_4)_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{k''_1} Ti(OH)_2(C_2O_4)_2 + 2H^+ + e}$$

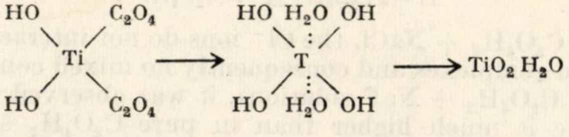
for oxalic acid solution, and

$$\mathrm{TiC_2O_4F + 2H_2O \xrightarrow{k''_2} Ti(OH)_2C_2O_4\,F + 2H^+ + e}$$

for mixed complex compound formed in $C_2O_4H_2$ + NaF solutions.

These compounds are transformed in hydrated or hydroxilated titanium dioxide.

The overall reaction of this process is :



Precipitated titanium dioxide is partly hydrated and amorphous.[8] As a consequence the surface film is covered with hydroxyl groups. Reflecting the bonding within the $TiO_2$ crystals the bonding of the hydroxyl group is more ionic than covalent (as was shown by Boehm,[8] 63% is ionic bond). Therefore the hydroxyl group exhibits remarkable reactivity and can be easily exchanged with other reacting groups as fluoride ions, $H_2PO_4^-$, and others. For this reason the passivity current $I_p$ is much higher in $C_2O_4H_2$ + NaF solutions than in pure oxalic acid solutions or in $C_2O_4H_2$ + NaCl solutions.

---

[8] H. Boehm, *Adv. Catalysis*, **16**, 249 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, 13, 39–47 (1968)

# STRUKTURUNTERSUCHUNGEN DER 5-NITROBARBITURSÄURE (DILITURSÄURE) UND IHRER MONOSUBSTITUIERTEN SALZE

FR. MIHAI und R. NUȚIU

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Timişoara, bd. Pârvan, 4

*Eingegangen am 18. Mai 1967*

Aus spektralanalytischen Studien in UV und IR geht hervor, daß in der 5-Nitrobarbitursäure eine Enol-aci-Nitro-Tautomerie vorhanden ist. Es wurde festgestellt, daß die wasserfreie 5-Nitrobarbitursäure ein 2,6-Dioxo-4-hydroxy-5-nitrotetrahydropyrimidin ist, während es sich bei dem hydratierten Salz um eine Positionstautomerie handelt, in welcher die aci-Nitro-Form vorherrscht. Die einfach substituierten Salze sind nur in der aci-Nitro-Form bekannt. Zur Auswertung der Spektren sind auch jene der 5,5-Nitroäthylbarbitur-, der 5-Äthylbarbitur-, wie auch jene der 5,5-Diäthylbarbitursäure miteinbezogen worden.

Baeyer[1] stellte im Jahre 1863 fest, daß die Dilitursäure mit einer Reihe von Kationen, vor allem mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, Niederschläge bildet. Die Untersuchung dieser Salze wurde von Bartling[2] im Jahre 1905 wieder aufgenommen, nachdem Trübsbach[3] im Jahre 1895 die Dilitursäure als eine starke Säure identifiziert hatte.

Nach den von Fredholm[4] im Jahre 1936 gemachten Beobachtungen über die Verwendung der Dilitursäure zur gewichtsanalytischen Kaliumdosierung wurden von zahlreichen Forschern neue Methoden zur Bestimmung und zum Nachweis von Metallen so wie einiger organischer Basen mit Hilfe dieser Säure veröffentlicht. [5–11]

In der neueren Fachliteratur wird der 5-Nitrobarbitursäure als Reagens für Metalle und organische Basen ein besonderes Interesse entgegengebracht, obwohl nur spärliche Angaben über die Struktur dieser Säure und ihrer Salze vorliegen.

---

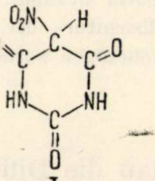
[1] A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **127**, 214 (1863).
[2] R. Barling, *Liebigs Ann. Chem.*, **339**, 79 (1905).
[3] A. P. Trübsbach, *Z. phys. Chem.*, **16**, 718 (1895).
[4] H. Fredholm, *Z. analyt. Chem.*, **104**, 400 (1936).
[5] C. O. Derner und H. V. Derner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3302 (1939).
[6] J. V. Dubsky und M. Novakova, *Chem. Obzor.*, **15**, 136 (1940); *Chem. Zentr.*, **1941**, 804.
[7] H. A. Frediani und L. Gamble, *Mikrochim. Acta*, **29**, 22 (1941); *Chem. Zentr.*, **1941**, 641.
[8] C. Redemann und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 590 (1940).
[9] C. L. de Graef und E. C. Nayons, *Chem. Weekblad*, **43**, 300 (1947).
[10] C. Duval, „Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Amsterdam, 1953, S. 149.
[11] A. Berlin und R. Robinson, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 319 und 324 (1961).

Einige Autoren behaupten, daß die betonte Azidität den in der Stellung 5 befindlichen $NO_2$-Gruppen zuzuschreiben sei, wodurch das an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom beweglich wird, und die Salze durch Substituierung des Wasserstoffs in der Stellung 5 erhalten werden.[12,13]

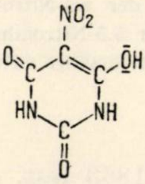
In einer früheren Arbeit[14] wurden die Spektren der Salze der 5-Nitrobarbitursäure mit einigen Metallen untersucht und die Möglichkeit der Existenz der Dilitursäure in einer Aci-Nitro-Form gezeigt. Berlin und Mitarbeiter[15] haben das UV-Spektrum dieser Säure in großen Zügen beschrieben und eine vom pH der Lösung abhängige Ionisierung in drei Stufen beobachtet.

Das Bestehen der 5-Nitrobarbitursäure in drei Wertigkeitsstufen wird auch durch die Bildung von mono-, di- und trisubstituierten Salzen bewiesen.[1,16–18]

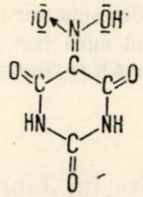
Bei den zur Bestimmung der Struktur der 5-Nitrobarbitursäure vorgenommenen Untersuchungen gingen wir von der Möglichkeit der Existenz folgender drei Strukturen aus:



I



II



III

Die Struktur (I) wurde unter Berücksichtigung von Angaben im Fachschrifttum[1,12,13,16] wiedergegeben.

In Hinblick auf die Tatsache, daß die enolischen Formen der β-Carbonylverbindungen wegen des konjugierten Systems, d.h. C=O ; C=C, und den nicht beteiligten Elektronen des Sauerstoffes, eine größere Stabilität aufweisen, kann dem in Struktur II wiedergegebenen Ring ein quasiaromatischer Charakter zugesprochen werden.

Die Stabilität der enolischen Form wurde auch durch die Gegenwart der $NO_2$-Gruppe vergrößert, die an ein Kohlenstoffatom der enolischen Doppelbindung gebunden ist und eine starke Anziehungskraft auf die Elektronen ausübt.

---

[12] R. Cernătescu, M. Poni, M. Bostan und I. Zaharia, *Anal. Şti., Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi Sect. I*, **1**, 255 (1955).

[13] M. Poni, N. Iorga und M. Bostan, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **14**, 19 (1963).

[14] Fr. Mihai, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 617 (1966).

[15] A. Berlin, M. E. Taylor und R. J. Robinson, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 427 (1961).

[16] A. Schliesper, *Liebigs Ann. Chem.*, **56**, 24 (1872).

[17] E. A. Calderon, *Anales Asoc. quim. argentina*, **38**, 194 (1950).

[18] W. Hückel, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", 1 Ed., 8 Aufl., Leipzig 1956, S. 291.

Die Struktur (II) wurde um so mehr in Betracht gezogen, als sich erwies, daß die Barbitursäure eine 2,6-dioxo-4-hydroxy-tetrahydropyrimidinische Struktur besitzt.[19]

Eine Untersuchung der Struktur (III) wurde für nötig erachtet da es sich bei dem 2,4,6-Trioxo-5-nitro-hexahydropyrimidin um ein sekundäres Nitroderivat handelt, das in der Aci-Form auftreten kann, anderseits weil auch die metallischen Salze dieser Säure in der Aci-Form vorkommen. [14]

Infolge der komplexen Struktur der 5-Nitrobarbitursäure und ihrer Salze, haben wir zwecks Strukturbestimmung kombinierte Untersuchungen mit Hilfe der UV- und IR-Spektroskopie, [20] sowohl für die wasserfreie und trihydratierte 5-Nitrobarbitursäure, als auch für Kaliumdiliturat als Salzmodell, durchgeführt. Wir haben im UV-Bereich insbesondere das Vorhandensein der Struktur (I), im IR-Bereich dagegen außer der Absorption der $NO_2$-Gruppe, auch den viel diskutierten Bereich von 6μ der Pyrimidinderivate untersucht.

Da die Spektren der Hydroxipyrimidinderivate ziemlich kompliziert sind, wie aus den Arbeiten von Short und Thompson [21] im IR-Bereich und aus den Beobachtungen von Berlin und Robinson [11] der UV-Spektren ersichtlich ist, wurden zur Deutung der Versuchsergebnisse auch die Spektren der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure und der 5-Äthylbarbitursäure untersucht, wobei gleichzeitig auch die im Fachschrifttum veröffentlichten Spektren einiger Pyrimidinderivate herangezogen wurden.

## EXPERIMENTELLES

Bei den Spektraluntersuchungen wurden folgende Substanzen verwendet :

— 5 Äthylbarbitursäure, die aus dem Diäthylester der Äthylmalonsäure und Harnstoff synthetisiert wurde, [22] und nach zweimaligem Umkristalisieren aus wäßr. Lösung den richtigen Schmelzpunkt von 194° hatte. Die Elementaranalyse ergab : N = 17,91% und 17,87% gegenüber dem berechneten Wert von 17,94%.

— 5,5-Nitroäthylbarbitursäure, die durch Nitrieren von 5-Äthylbarbitursäure mit 48%iger Salpetersäure bei 90—95° folgendermaßen synthetisiert wurde :

5ml $HNO_3$ 47—48% werden auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Bei etwa 85° fügt man nach und nach, unter ständigem Umrühren 3 g 5-Äthylbarbitursäure hinzu, wobei sich jedesmal große Mengen von nitrosen Gasen entwickeln. Die Temperatur steigt auf 90—95°. Nachdem die ganze Substanzmenge hinzugefügt worden ist, läßt man noch ungefähr 10 Min. lang sieden, um den entstandenen Schaum zu entfernen, bzw. um die Reaktion zu beenden. Dann wird mit Eis gekühlt. Der erhaltene Kristallbrei wird filtriert, mit gekühltem Wasser gewaschen und nach genügendem Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe in der nötigen Menge von NaOH 2 n gelöst. Der beim Neutralisieren mit konz. HCl unter der Form von reinen weißen Kristallen erhaltene Niederschlag von 5,5-Nitroäthyl-barbitursäure wird mit Eis gekühlt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der an der Luft getrocknete Niederschlag wird aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt (183°) ist identisch mit dem den Grundemann und Kober [23] für diese Substanz fanden, die sie aus 5,5-Äthyl-thio-äthylbarbitursäure und 5-Äthylbarbitursäure durch Nitrieren mit konz. $HNO_3$ erhalten hatten. Ausbeute : 65% d. Th.

---

[19] F. Arndt, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul*, A. **2**, 19 (1944).

[20] D. J. Brown, „The Chemistry of Heterocyclic Compounds — The Pyrimidines", John Wiley, New York, 1962, S. 494.

[21] L. N. Short und H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 168.

[22] E. Fischer und A. Dithey, *Liebigs Ann. Chem.*, **335**, 334 (1904).

[23] G. Grundmann und E. Kober, *Pharmazie*, **6**, 87 (1951).

— Trihydratierte 5-Nitrobarbitursäure R. de Häen des Trihydrats, die mittels einer Trockenpistole Abderhalden, mit $P_2O_5$ im Vakuum erhalten wurde, wobei als Wärmequelle Toluol diente.

— Kaliumdiliturat, das durch Fällen aus 5-Nitrobarbitursäure mit KCl erhalten wurde.[11]

### *Die spektroskopischen Bestimmungen im UV-Bereich*

Sie wurden mit einem Spektrophotometer UNICAM SP 800 ausgeführt, wobei Quarzküvetten von 5 und 10 mm verwendet wurden.[20,24] Die Konzentration der Substanzen war in allen Fällen $10^{-4}$ M ; die verwendeten Lösungsmittel sind in Abbildung 1 angegeben. Um Lösungen von genauer Konzentration zu erhalten, haben wir es vorgezogen, bei diesen Bestimmungen, wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wurde, wasserfreie Dilitursäure an Stelle des Trihydrates einzusetzen.

### *Die spektroskopischen Bestimmungen im IR-Bereich*

Sie sind mit einem Doppelstrahlspektrophotometer UR 10, VEB Carl Zeiss, Jena ausgeführt worden, wobei für den Bereich 700—1900 $cm^{-1}$, ein NaCl-Prisma verwendet wurde. Zur Spektralbestimmung wurde das übliche Verfahren angewendet.[25] Die Proben wurden sowohl in der Form von KBr-Preßlingen (Konz. 1—5 mg/g) als auch in feinverteilter Nujolsuspension untersucht.

### *Beschreibung der Spektren*

Die UV-Spektren der untersuchten Substanzen sind zur besseren Verfolgung derselben in Abbildung 1 dargestellt.

Die wäßr. Lösung der 5-Nitrobarbitursäure ist leicht gelb gefärbt. Ihr UV-Spektrum ist komplexer als das der Barbitursäure.[20] In diesem, in wäßr. Lösung bestimmten Spektrum (bei einem pH = 6,85) erscheint eine breite Absorptionsbande bei 317,5 mμ (Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 9970$), eine Schulterbande bei 237—238 mμ ($\varepsilon = 6000$) und eine starke Absorptionsbande bei 218 mμ ($\varepsilon = 19\,100$). Diese Absorptionen verbleiben auch in abs. Äthylalkohol, ausgenommen die Bande von 317,5 mμ die sich sowohl bei der wasserfreien Dilitursäure als auch beim Trihydrat nach 321 mμ verschiebt.

In saurem Medium (HCl n/10) bleiben die Absorptionsbanden unverändert und nur die Extinktionskoeffizienten nehmen andere Werte an ($\varepsilon = 9800$ bei 318 mμ, $\varepsilon = 6\,155$ bei der Schulterbande 237—238 mμ und $\varepsilon = 19\,800$ bei 218 mμ), während sich in basischem Medium (NaOH n/10) das Spektrum der 5-Nitrobarbitursäure verändert : die Bande von 318 mμ des in neutralem oder saurem Medium bestimmten Spektrums verschiebt sich nach 334 mμ ($\varepsilon = 11\,400$). In diesem Spektrum erscheint die Schulterbande bei 237 mμ nicht, während die starke Bande von 218 mμ schwächer und nach 228 mμ verschoben ist ($\varepsilon = 14\,200$).

Das Spektrum von Kaliumdiliturat in wäßr. Lösung hat dieselbe Form wie das Spektrum der 5-Nitrobarbitursäure mit einer Absorptionsbande bei 318 mμ ($\varepsilon = 11\,500$) und einer Schulterbande bei 237—238 mμ ($\varepsilon = 7100$) sowie einer starken Absorption bei 218 mμ ($\varepsilon = 22\,800$).

Die 5,5-Nitroäthylbarbitursäure weist in wäßr. Lösung eine sehr schwache Absorption bei 308—309 mμ ($\varepsilon = 1570$) auf, eine unausgeprägte Schulterbande bei 243—244 mμ ($\varepsilon = 3600$), während im abs. Äthylalkohol das Spektrum dieser Substanz eine einzige Bande bei 209 mμ ($\varepsilon = 10\,400$) erkennen läßt.

---

[24] D. J. Brown, E. Hoerger und S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 211.

[25] H. Hoyer und E. Muller, „Infrarot Spektroskopie", in „Methoden der Organischen Chemie. Physikalische Methoden", III. Bd., II. Teil, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 820.

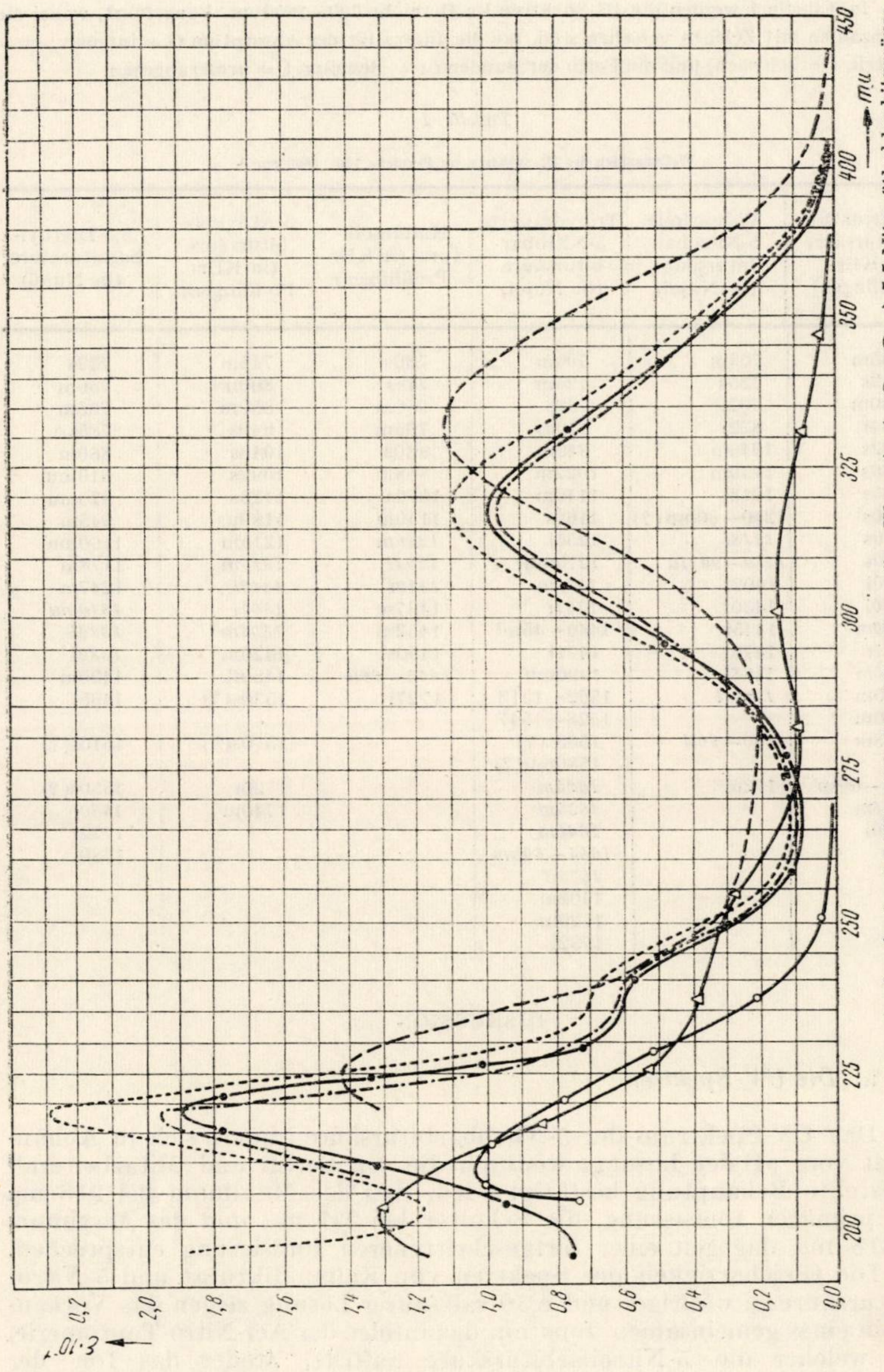


Abb. 1. — UV-Spektren für: (—Δ—Δ—) 5,5-Nitro-äthyl-barbitursäure (in Wasser); (—○—○—) 5,5-Nitro-äthyl-barbitursäure (in Äthylalkohol); (—●—●—) 5-Nitrobarbitursäure (in Wasser); (— — — —) 5-Nitrobarbitursäure (in NaOH n/10); (—·—·—) 5-Nitrobarbitursäure (in HCl n/10); (· · · · ·) Kaliumdiliturat (in Wasser).

In Tabelle 1 werden die IR-Spektren im Bereiche 700—1800 cm$^{-1}$ angeführt, wobei die Wellenzahlen mit Zeichen versehen sind, die die Intensität der Absorption (i = intensiv, m = = mitell, s = schwach) und die Form der Banden (u = Schulter, l = breit) angeben.

*Tabelle 1*

**Wellenzahlen der IR-Spektren im Bereiche 700—1800 cm$^{-1}$**

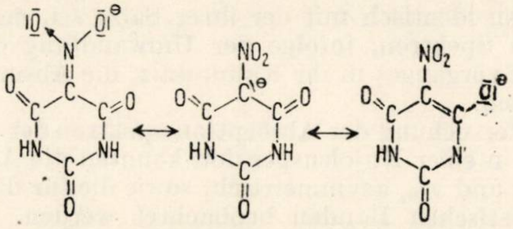
| 5,5-Nitroäthylbarbitursäure (in KBr-Preßlingen) | Wasserfreie 5-Nitrobarbitursäure (in Nujol) | Trihydratierte 5-Nitrobarbitursäure (in Nujol) | Kaliumdiliturat (in KBr-Preßlingen) | 5-Äthylbarbitursäure (in KBr-Preßlingen) | 5,5-Diäthylbarbitursäure (in Nujol) |
|---|---|---|---|---|---|
| 735m | 705m | 704m | 730s | 742m | 732s |
| 752s | 725s | 724m | 748s | 800ml | 750m |
| 800m | 792i | 790s | 760m | 850m | 765m |
| 844i | 822i | 840m | 795m | 940s | 785s |
| 892s | 1040m | 849m | 830s | 1040s | 880m |
| 960s | 1150m | 1022m | 858m | 1092s | 910mu |
| 1035s | 1218i | 1140m | 1070s | 1125s | 920mu |
| 1060s | 1250—60mu(?) | 1160s | 1150m | 1180us | 945m |
| 1150s | *1318i* | 1255i | *1260m* | 1215m | 1160mu |
| 1170s | *1380—90 iu* | 1275mu | *1291i* | *1315m* | 1178m |
| 1240i | 1402i | *1320m* | *1380i* | *1340i* | 1247m |
| *1300i* | 1430i | *1387i* | 1437m | *1367i* | *1310mu* |
| *1320m* | 1445i | 1440—45ml | 1452m | *1392m* | *1322i* |
| *1367i* | 1470i | 1471i | 1490s | 1420m | *1382i* |
| *1390m* | 1488i | 1490mu | *1655—60il* | 1450il | 1420m |
| 1410m | *1592il* | 1502—1513 | 1727i | 1530s(?) | 1465i |
| 1440m |  | 1528—1547 |  |  |  |
| 1468m | *1680—90il* | 1565s(?) |  | 1570s(?) | 1510s(?) |
|  |  | 1580mu(?) |  |  |  |
| 1550—60su | 1726i | *1625m* |  | 1720i | 1530s(?) |
| *1575m* |  | *1635m* |  | 1740iu | *1680i* |
| 1730i |  | *1640m* |  |  | 1722i |
|  |  | *1655—60um* |  |  | 1780i |
|  |  | *1675il* |  |  |  |
|  |  | 1702m |  |  |  |
|  |  | 1720iu |  |  |  |
|  |  | 1732i |  |  |  |

## DISKUSSION

### a. *Die UV-Spektren*

Das UV-Spektrum der 5-Nitrobarbitursäure ändert sich in Abhängigkeit vom pH der Lösung, wodurch die von Berlin und Mitarbeitern[15] aufgestellte Behauptung bestätigt wird, daß das Maximum bei 218 mμ einer primären Ionisierung, die Schulter bei 237 mμ und das Maximum bei 318 mμ dagegen einer fortgeschritteneren Ionisierung entsprechen.

Die Gleichartigkeit der Spektren von Kaliumdiliturat und 5-Nitrobarbitursäure in wäßriger und n/10 salzsaurer Lösung zeigen das Vorhandensein eines gemeinsamen Ions an, das infolge der Aci-Nitro-Tautomerie, unter welcher die 5-Nitrobarbitursäure auftritt, weder das Ion der Aci (IV)-Form noch eine hybride Resonanzstruktur ausschließt, an der die drei Strukturen (IV, V, VI) teilnehmen und die in der ersten Stufe ionisieren.



IV V VI

Eine fortgeschrittenere Ionisierung der 5-Nitrobarbitursäure führt zu einer Strukturänderung, die durch die Veränderung der Absorptionen bei der Bestimmung des Spektrums dieser Substanz in NaOH n/10 veranschaulicht wird.

Da wir kein entsprechendes Lösungsmittel gefunden haben, in welchem die wasserfreie 5-Nitrobarbitursäure unverändert in der Enolform bleibt (sowie dies durch die IR-Spektren gezeigt wird), beschränken wir uns bei der Diskussion dieser Versuchsergebnisse darauf, hinzuweisen, daß die hydratierte 5-Nitrobarbitursäure eine ganz andere Struktur als die carbonylische (I) hat, deren UV-Spektrum identisch mit dem der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure sein müßte.

### b. *Die IR-Spektren*

Die IR-Spektren der 5-Nitrobarbitursäure sind schwerer zu deuten als dies bei den Hydroxypyrimidinderivaten der Fall ist, [21] infolge des Einflusses den die $NO_2$-Gruppe in Stellung 5 ausübt. Deshalb haben wir, wie im einleitenden Teil gezeigt wurde, im IR-Bereich einerseits das Absorptionsgebiet der $NO_2$-Funktion, [26–36] anderseits den für die Pyrimidinderivate charakteristischen Bereich von 6μ untersucht. [21,24,37–40]

---

D. H. ANDERSON, N. B. WOODALL und W. WEST, „Infrared Spectroscopy", in A. WEISBERGER, „Technique of Organic Chemistry", Teil III, Interscience Publishers, New York, London, 1960.

[26] J. F. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 und 6348 (1955).

[27] R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2525.

[28] K. NAKANISHI, „Infrared Absorbtion Spectroscopy – Practical – ", Nankodo Company Limited, Tokyo, 1962, S. 50 und 170.

[29] L. I. BELLAMY, „Infrared Spectra of Complex Molecules", London, Methuen Co., 1959, S. 300.

[30] R. R. RANDLE und D. H. WHIFFEN, *M. Chem. Soc.*, **1952**, 4153.

[31] R. D. KROSS und W. A. FASSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4225 (1956).

[32] B. FRANCK, H. HORMANN und S. SCHEIBE, *Chem. Ber.*, **90**, 330 (1957).

[33] R. J. FRANCEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1265 (1952).

[34] L. P. MATHIEU und D. MASSIGNON, *Compt. rend.*, **211**, 783 (1940).

[35] N. JONATHAN, *J. Mol. Spectroscopy*, **7**, 105 (1961).

[36] Z. BUCKOWSKY und T. URBANSKI, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1187 (1962).

[37] A. ALBERT und E. SPINNER, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1221.

[38] E. SPINNER, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1232.

[39] E. SPINNER, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1226.

[40] J. A. GIPSON, W. KYNASTON und A. S. LINDSEY, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4340.

Wenn wir das Spektrum der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure (wie auch das der hydratierten) nur in Form von KBr-Preßlingen verfolgt hätten, wären wir zu der falschen Schlußfolgerung gelangt, daß die Struktur derselben identisch mit der ihrer Salze sei, da in den auf diese Weise erhaltenen Spektren, infolge der Umwandlung der Barbitursäure während des Preßvorganges in ihr Kaliumsalz, die Absorptionsbanden der $NO_2$-Gruppe fehlen.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure in einer Nujolsuspension konnten die Absorptionsbanden $\nu_{NO_2}$ symmetrisch und $\nu_{NO_2}$ asymmetrisch, sowie die für die Enolform dieser Säure charakteristischen Banden beobachtet werden.

Die Frequenzen der Valenzschwingungen der $NO_2$-Gruppe der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure sind etwas mehr gegen höhere Frequenzen als bei der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure verschoben. So befindet sich die Frequenz der Schwingung $\nu_{NO_2}$ symmetrisch im Falle der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure bei 1318 $cm^{-1}$, im Falle der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure dagegen bei 1300 $cm^{-1}$. Die Frequenz der Schwingung $\nu_{NO_2}$ asymmetrisch nimmt mit derselben Größenordnung zu und beträgt für die 5-Nitrobarbitursäure 1592 $cm^{-1}$ und für die 5,5-Nitroäthylbarbitursäure 1575 $cm^{-1}$. Diese Werte sind mit der Absorptionsbande ($\nu_{NO_2}$ asymmetrisch von 1571 $cm^{-1}$ des 4,6-Dimethoxy-2-metyl-5-nitropyrimidins) sowie mit denen anderer Nitroderivate vergleichbar, deren Spektren im Fachschrifttum angegeben sind. [21]

Die Absorptionsbande der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure von 1367 $cm^{-1}$ und die der 5-Äthylbarbitursäure von 1367 $cm^{-1}$, wird der symmetrischen Deformationsschwingung der $CH_3$-Gruppe zugeschrieben. Diese Bande wird bei den in Stellung 5 äthylierten Derivaten des Pyrimidins gewöhnlich von der Bande bei 1320 $cm^{-1}$ begleitet.

Im allgemeinen stimmt die Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung der $CH_3$-Gruppe mit der Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung der $NO_2$-Gruppe überein. Sind die beiden Gruppen $CH_3$ und $NO_2$ an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so erscheinen die beiden Banden jede für sich. [41] Da die Absorptionsbanden von 1367 $cm^{-1}$ und 1320 $cm^{-1}$ der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure dieselben sind wie die der 5-Äthylbarbitursäure und der 5,5-Diäthylbarbitursäure in demselben Bereich, veranlaßte uns dies, die obigen Banden der Valenzschwingung der $NO_2$-Gruppe ($\nu_{NO_2}$ symmetrisch) zuzuordnen.

Die intensive und breite Absorptionsbande von 1592 $cm^{-1}$ der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure scheint eine Überlagerung von Absorptionen zu sein, zu der auch die Frequenzen der Enoldoppelbindung hinzukommen. [37,42]

Bei 1680—90 $cm^{-1}$ erscheint im Spektrum der wasserfreien Säure auch eine intensive und breite Bande, die dem $\alpha$, $\beta$-ungesättigten Karbonyl zugeschrieben werden kann, [24,37,43] was umso wahrscheinlicher ist, als diese Banden bei der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure nicht auftritt. Diese Vermutung wird noch durch die Tatsache gestützt, daß diese Banden auch bei anderen Derivaten ähnlicher Struktur, wie z.B. 1,4-Dimethyl-2-methylthio-pyrimid-6on gefunden wird.[21] Die Anwesenheit dieser Banden im Spektrum der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure und das Fehlen solcher Banden im Spektrum der 5,5-Nitroäthylbarbitursäure, sowie die Festsetzung der charakteristischen Banden der Valenzschwingung der $NO_2$-Gruppe, beweist ohne Zweifel die Existenz der Enolform (II) der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure. Das Spektrum der trihydratierten 5-Nitrobarbitursäure unterscheidet sich wesentlich von dem der wasserfreien, durch die Absorption in den untersuchten Bereichen.

---

[41] M. Avram und Gh. D. Mateescu, „Spectroscopia în infraroşu — Aplicaţii în chimia organică", Bukarest, 1966, S. 367.

[42] S. F. Masson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4874.

[43] Cromvell, Miller, Johnson, Frank und Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 337 (1949).

In diesem Spektrum sind die Absorptionsbanden der $NO_2$-Gruppe nicht klar zu unterscheiden. Die trihydratierte 5-Nitrobarbitursäure weist aber intensive Absorptionen bei 1675 $cm^{-1}$ und mittlere bei 1625—1635 $cm^{-1}$ auf, die der Schwingung $\nu_{C=N}$ der Aci-Nitro-Form zugeschrieben werden könnten.[26,36] Außerdem erlauben die schwachen und unklaren Absorptionen von 1320 $cm^{-1}$ sowie von 1565 $cm^{-1}$ und 1580 $cm^{-1}$ die Schlußfolgerung, daß die trihydratierte 5-Nitrobarbitursäure in festem Zustand eine Mischung der Tautomere Nitro (I und II) und Aci-Nitro(III) ist, wobei Aci-Form(III) vorherrscht.

Das Spektrum des Kaliumdiliturats ist viel klarer als das der trihydratierten 5-Nitrobarbitursäure. In diesem Spektrum verschwinden die Absorptionsbanden der $NO_2$-Funktion gänzlich. Es erscheinen auch in diesem Spektrum neue Banden:

Intensive und breite Banden erscheinen bei 1291 $cm^{-1}$, die der $=NOO^{\ominus}$-Gruppe zugeschrieben werden können, neben den Banden von 1260 $cm^{-1}$ mittlerer Intensität,[35] die sie begleitet. Bei 1655—1660 $cm^{-1}$ erscheint eine Überlagerung von Banden, identisch mit denen der trihydratierten 5-Nitrobarbitursäure in diesem Bereich. Diese können ebenso der Schwingung $\nu_{C=N}$, die für die Aci-Form charakteristisch ist,[26,36] als auch der Valenzschwingung der $C=O$-Gruppe zugeordnet werden.[24,37,43]

Die der $=NOO^{\ominus}$-Gruppe zugeschriebene Bande variiert in den anderen hydratierten Salzen der 5-Nitrobarbitursäure um ungefähr 25 $cm^{-1}$ für den Wert von 1300 $cm^{-1}$.[14]

## SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Aus den dargelegten Ergebnissen folgt:

— Die wasserfreie 5-Nitrobarbitursäure hat eine Enolstruktur und ist ein 2,6-Dioxo-4-hydroxy-5-nitrotetrahydropyrimidin.

— Die Struktur der wasserfreien 5-Nitrobarbitursäure unterscheidet sich von der trihydratierten, deren Strukturen sich der ihrer Salze nähert. Wir sind der Meinung, daß die 5-Nitrobarbitursäure in kristallinem Zustand ein Nitro-Aci-Nitro-Tautomer ist, wobei die Aci-Form vorherrscht.

— Die metallischen Diliturate haben eine Aci-Nitro-Form.

— Die Tatsache, daß die UV-Spektren der 5-Nitrobarbitursäure und ihrer Salze (in wäßriger Lösung) vollkommen identisch sind, erlaubt uns zu folgern, daß das Diliturandion ein Resonanzhybrid ist, bei welchem die Grenzstrukturen (IV, V, VI) teilnehmen.

— Wenn man einige der vorgehenden Ergebnisse in Betracht zieht[14] kann man folgern, daß die Kristallhydrate der metallischen Diliturate auch nach Verlust des Wassers ihre Aci-Nitro-Form beibehalten.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 49–55 (1968)

# ÜBER DIE IR-SPEKTREN DER SILBER- UND THALLIUM-EISEN(III)-CYANIDE

P. TRIBUNESCU und E. MERCA

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşei, 6

*Eingegangen am 27. März 1967*

Es wurden die IR-Absorptionsspektren folgender Verbindungen im Bereiche 400–4000 cm$^{-1}$ untersucht : $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$, $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ und $Tl_3[Fe(CN)_6]$. Aus dem Studium der Spektren wird festgestellt, daß die der C≡N-Bindung entsprechenden Frequenzen in der angegebenen Reihenfolge von der ersten zur letzten Verbindung abnehmen. Dies zeigt, daß die C ≡ N-Bindung in demselben Sinne, parallel mit der Intensivierung der Fe — C-Bindung schwächer wird, eine Tatsache die durch das Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Spaltung der Fe — C-Bindung beim Übergang von $Ag_3[Fe(CN)_6]$ zu $Tl_3$ $[Fe(CN)_6]$, bestätigt wird.

In einer früheren Arbeit haben wir die IR-Spektren der Silber- und Thallium-Kobalt(III)-cyanide untersucht [1] und dabei festgestellt, daß beim Übergang von einer Verbindung zur anderen, die Schwingungsfrequenzen des Anions $[Co(CN)_6]^{3-}$ sich merklich verändern, wobei von den vier im IR aktiven Frequenzen, die bedeutendsten Veränderungen an den beiden Frequenzen $\nu_6$ und $\nu_8$ beobachtet wurden. [2]

In der vorliegenden Arbeit haben wir die IR-Spektren folgender, von den Kationen $Ag^+$ und $Tl^+$ gebildeten Eisen(III)cyanide, untersucht : $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$, $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ und $Tl_3[Fe(CN)_6]$. Bei diesen Verbindungen findet eine fortschreitende Substitution je eines $Ag^+$ -Kations durch $Tl^+$ statt. [3]

Röntgenographische Untersuchungen [4] dieser Verbindungen haben gezeigt, daß diese in einem kubischen flächenzentrierten Gitter kristallisieren, mit den Kationen $Ag^+$ oder $Tl^+$ im Zentrum der Kanten, im Zentrum der Elementarzelle und im Zentrum der Oktanen, ähnlich dem Kristallgitter der Kobalt(III)-cyanide, die von diesen beiden Kationen gebildet werden. [5]

---

[1] P. Tribunescu und E. Dronca, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 439 (1965).

[2] N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. W. Sabol und D. R. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2422 (1955).

[3] C. Drăgulescu und P. Tribunescu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **5**, 11 (1958).

[4] C. Drăgulescu und P. Tribunescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 705 (1966).

[5] C. Drăgulescu und P. Tribunescu, *Rev. Chim. Minérale*, **2**, 119 (1965).

Infolge der zwischen den beiden Anionen $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[Co(CN)_6]^{3-}$ bestehenden Strukturgleichheit und dem Isomorphismus der beiden Reihen von Verbindungen, sind auch bei den Schwingungsfrequenzen der Silber- und Thallium-Eisen(III)-cyanide merkliche Veränderungen zu erwarten, die es ermöglichen, einige Schlußfolgerungen über die zwischen den Partikeln des Kristallgitters stattfindenden Wechselwirkungen zu ziehen.

## EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer UR—10 Zeiss-Jena untersucht, wobei für den Bereich 400—700 $cm^{-1}$ ein KBr-Prisma, für 700—900 $cm^{-1}$ ein NaCl-Prisma und für 1900—4000 $cm^{-1}$ ein LiF-Prisma verwendet wurde.

Die Proben wurden in Form einer Suspension in Nujol untersucht, wobei man sich einer Küvette aus KBr von 0,02 mm bediente.

## DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Das freie $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -Ion mit einer $O_h$-Symmetrie weist von den 13 möglichen Schwingungen $(2\,A_{1g} + 2\,E_g + F_{1g} + 4\,F_{1u} + 2\,F_{2g} + 2\,F_{2u})$ nur vier aktive Schwingungen in Infrarot auf und zwar die Schwingungen $F_{1u}$, während die anderen Raman aktiv $(2\,A_{1g} + 2\,E_g + 2\,F_{2g})$ oder inaktiv sind. [2]

Aufgrund der Untersuchungen einer großen Anzahl, der vom komplexen Anion $[Me^x(CN)_6]^{(6-x)-}$ abgeleiteten Kaliumsalze, wurden für die Bereiche 250—700 $cm^{-1}$ und 1900—2200 $cm^{-1}$ für das Anion $[Fe(CN)_6]^{3-}$, folgende [6] Werte der Grundfrequenzen* $(F_{1u})$ in $cm^{-1}$ vorgeschlagen :

| $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ | $\nu_9$ |
|---|---|---|---|
| 2110 | 510 | 390 | 100* |

Die oben angeführten Daten stimmen gut mit den in wäßriger Lösung $\nu_6 = 2119$ $cm^{-1}$ [8] und mit den für $K_3[Fe(CN)_6].3H_2O$ erhaltenen überein [9] :

| $\nu_6$ | $\nu_7$ | $\nu_8$ |
|---|---|---|
| 2105 | 511 | 387 |

Da die Untersuchungen der IR-Spektren der Verbindungen $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$, $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ und $Tl_3[Fe(CN)_6]$ nur im Bereiche 400—4000 $cm^{-1}$ vorgenommen wurden, können nur die Frequenzen $\nu_6$ und $\nu_7$ diskutiert werden, obgleich im Bereiche 400—465 $cm^{-1}$ jede der vier Verbindungen Absorptionsbanden aufweist, die als der Frequenz $\nu_8$ zugehörend betrachtet werden können.

---

* Die betreffende Frequenz wurde nicht gemessen, sondern durch Vergleich mit dem Ramanspektrum abgeleitet. [7]

[6] A. Hidalgo und J. P. Mathieu, *Compt. rend.*, **249**, 233 (1959).

[7] H. Poulet und J. P. Mathieu, *Compt. rend.*, **248**, 2079 (1959).

[8] J. P. Mathieu und H. Poulet, *Compt. rend.*, **248**, 2315 (1959).

[9] J. Nakagava und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **18**, 101 (1962).

In Abbildung 1 und 2 sind die Absorptionsspektren für die Bereiche 400–650 $\mathrm{cm}^{-1}$ und 1900–2300 $\mathrm{cm}^{-1}$ dargestellt, woraus ersichtlich ist, daß beim Übergang von einer Verbindung zur anderen – in der untersuchten Reihe – die Absorptionsspektren merkliche Änderungen der betreffenden Banden aufweisen, wobei die den Frequenzen $\nu_6$ entsprechenden, am empfindlichsten für Änderungen sind, während die Änderungen der Frequenz $\nu_7$ kleiner sind.

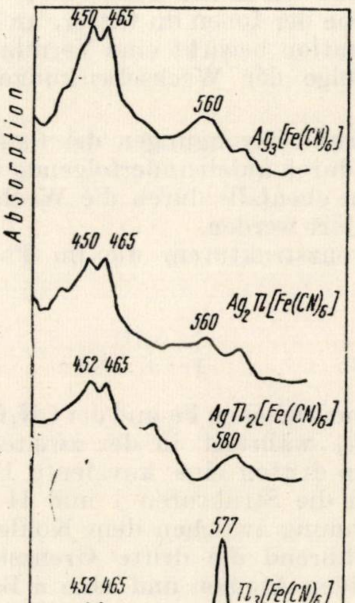


Abb. 1. – Absorptionsspektren im Bereiche 400–600 $\mathrm{cm}^{-1}$.

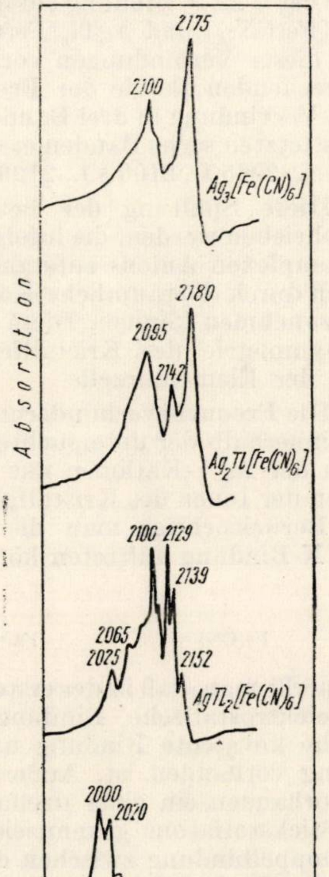


Abb. 2. – Absorptionsspektren im Bereiche 1900–2300 $\mathrm{cm}^{-1}$.

Die Änderung, die bei den Absorptionsbanden im Frequenzbereich $\nu_6$ beim Übergang von $Ag_3[Fe(CN)_6]$ zu $Tl_3[Fe(CN)_6]$ festgestellt wird, besteht in erster Reihe in einer Verschiebung derselben gegen niedrigere

Frequenzen. So werden bei der ersten Verbindung zwei Banden bei 2100 bzw. 2175 $cm^{-1}$ gefunden, während bei der letzten diese beiden Banden sich bei 2000 bzw. 2020 $cm^{-1}$ befinden.

Parallel mit der Frequenzverminderung im Bereiche der Schwingung $\nu_6$, die der $C \equiv N$-Bindung entspricht, ist bei den gemischten Verbindungen $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ und $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ an Stelle der, bei den beiden Grenzfällen dieser Verbindungen vorhandenen zwei Banden, eine Spaltung der entsprechenden Bande der Frequenz $\nu_6$ festzustellen, und zwar bei der ersten Verbindung in drei Banden (2095 s.i., 2142 i. und 2180 s.i.), während bei der letzten sechs Banden erscheinen, von denen zwei sehr intensiv sind : 2025 s.s., 2065 s., 2100 s.i., 2129 s.i., 2139 i. und 2152 s.

Diese Spaltung der betreffenden Bande kann der Koppelung [9] zugeschrieben werden, die infolge der Wechselwirkungen der CN-Gruppen des komplexen Anions entstanden ist und die in den gemischten Verbindungen durch die räumliche Konfiguration der Ionen im Gitter, an Bedeutung zunehmen können. Diese Konfiguration bewirkt eine Verminderung der Symmetrie des Kristallfeldes, infolge der Wechselwirkungen der Ionen der Elementarzelle.

Die Frequenzverminderung der Grundschwingungen der $C \equiv N$-Bindung innerhalb der untersuchten Reihe durch aufeinanderfolgende Substitution der $Ag^+$ -Kationen mit $Tl^+$ kann ebenfalls durch die Wechselwirkungen der Ionen des Kristallgitters erklärt werden.

Berücksichtigt man die drei Grenzstrukturen, die im Falle der Fe—CN-Bindung auftreten können [10]

| I | II | III |
|---|---|---|
| $Fe(CN)^{(-)}$ | $Fe^{(-)}$ : C : : : N : | Fe : :C : : N :$^{(-)}$ |

so bemerkt man, daß in der ersten Struktur zwischen Fe und der CN-Gruppe eine elektrostatische Bindung auftritt, während in der zweiten eine einfache kovalente Bindung und in der dritten eine kovalente Doppelbindung vorhanden ist. Außerdem sind die Strukturen I und II durch das Vorhandensein einer dreifachen Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom gekennzeichnet, während die dritte Grenzstruktur eine Doppelbindung zwischen diesen beiden Atomen und eine $\pi$-Bindung zwischen Fe und C aufweist.

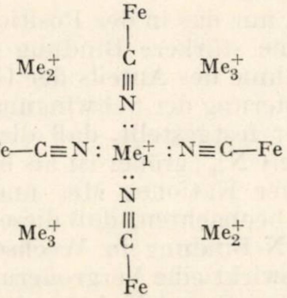
Folglich muß die Zunahme des Anteils der Strukturen I und II zu einer Frequenzerhöhung der Schwingung der $C \equiv N$-Bindung führen, während eine Zunahme des Anteils der dritten Grenzstruktur eine Frequenzverminderung bewirken muß.

Da in unserem Falle das Zentralkation $Fe^{3+}$ dasselbe bleibt, besteht die Ursache der Frequenzänderung der betreffenden Schwingungen nur in der Natur und in der Anordnung der äußeren Kationen gegenüber dem komplexen Anion. Im kubischen flächenzentrierten Gitter der vier untersuchten Verbindungen bleiben die von den äußeren Ionen eingenommenen Stellungen dieselben, es ändert sich nur ihre Natur von der einen Verbindung zur anderen.

---

[10] L. PAULING, „Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 314.

Nimmt man an, daß durch



$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{Fe} & & \\ & & | & & \\ \mathrm{Me}_2^+ & & \mathrm{C} & & \mathrm{Me}_3^+ \\ & & ||| & & \\ & & \mathrm{N} & & \\ & & \vdots & & \\ \mathrm{Fe{-}C{\equiv}N} & : & \mathrm{Me}_1^+ & : & \mathrm{N{\equiv}C{-}Fe} \\ & & \vdots & & \\ & & \mathrm{N} & & \\ & & ||| & & \\ \mathrm{Me}_3^+ & & \mathrm{C} & & \mathrm{Me}_2^+ \\ & & | & & \\ & & \mathrm{Fe} & & \end{array}$$

das Zentrum der Elementarzelle und parallel zu einer der Kanten eine Ebene geht, so wird sich im Mittelpunkt dieser Ebene ein Kation $\mathrm{Me}_1^+$ befinden, das nur im Falle der Verbindung $\mathrm{Tl_3[Fe(CN)_6]}$ ein Thallium-Ion ist, während es für die anderen drei Verbindungen ein Silber-Kation sein wird. Die vier Kationen $\mathrm{Me}_2^+$ und $\mathrm{Me}_3^+$, die gegenüber der angenommenen Ebene um a/4 verschoben sind und noch vier solche um a/4 über der betrachteten Ebene verschobene Kationen sind in $\mathrm{Ag_3[Fe(CN)_6]}$ und $\mathrm{Tl_3[Fe(CN)_6]}$ mit $\mathrm{Me}_1^+$ identisch, und zwar sind diese $\mathrm{Ag}^+$ bzw. $\mathrm{Tl}^+$. In der gemischten Verbindung $\mathrm{Ag_2Tl[Fe(CN)_6]}$ wird die eine der Positionen $\mathrm{Me}_2^+$ oder $\mathrm{Me}_3^+$ von $\mathrm{Tl}^+$ eingenommen und die andere von $\mathrm{Ag}^+$, während in der Verbindung $\mathrm{AgTl_2[Fe(CN)_6]}$ beide Positionen nur von $\mathrm{Tl}^+$ besetzt sind.

Eine Untersuchung der räumlichen Anordnung der Partikel im Gitter ermöglicht es, die Frequenzverschiebung der Schwingung der C≡N-Bindung sowie deren Spaltung der Bande bei den gemischten Verbindungen zu erklären.

Das Problem der Struktur und der Wechselwirkung zwischen den Partikeln des Kristallgitters bei den Verbindungen der Anionen $\mathrm{[Fe(CN)_6]^{4-}}$ und $\mathrm{[Fe(CN)_6]^{3-}}$ mit gleicher oder ähnlicher Struktur wird seit längerer Zeit diskutiert.[11] Die Tatsache, daß eines der Kationen – $\mathrm{Me}_1^+$ – eine Position einnimmt, die mit der des Eisenatoms gleichwertig ist und gleichzeitig von sechs CN-Gruppen oktaedrisch hexakoordiniert wird – in derselben Weise wie das Eisenatom – berechtigt uns anzunehmen, daß die Kristallstruktur dieser Verbindungen als Struktureinheit $\mathrm{Me_1[Fe(CN)_6]}$ hat, ähnlich $\mathrm{Fe[Fe(CN)_6]}$, welchem die Benennung Superkomplex gegeben wurde.

Die geringere Entfernung des Kations $\mathrm{Me}_1^+$ von den oktaedrisch um dasselbe angeordneten CN-Gruppen führt tatsächlich zur Entstehung einer stärkeren Bindung zwischen diesem und dem komplexen Anion, im Vergleich zu den Kationen $\mathrm{Me}_2^+$ und $\mathrm{Me}_3^+$, die von 12 CN-Gruppen, aber in größerer Entfernung umgeben sind.

Von den beiden Kationen $\mathrm{Ag}^+$ und $\mathrm{Tl}^+$ muß das erste, infolge der stärkeren polarisierenden Wirkung und der stärkeren Tendenz zur Bildung von koordinativen Bindungen, stärker als das zweite gebunden sein, was durch die geringere Löslichkeit von $Ag_3[Fe(CN)_6]$ im Vergleich zu $Tl_3[Fe(CN)_6]$ bestätigt wird.

---

[11] M. G. Emschwiller, *Compt. rend.*, **238**, 1313 (1954).

Berücksichtigt man nur das in der Position $Me_1^+$ befindliche Kation, so bemerkt man, daß eine stärkere Bindung zwischen diesem und dem Stickstoffatom eine Zunahme des Anteils der Grenzstruktur III zur Folge hat, was zu einer Verminderung der Schwingungsfrequenz der $C\equiv N$-Bindung führt. Es wird aber festgestellt, daß die Schwingungsfrequenz der $C\equiv N$-Bindung bei $Ag_3[Fe(CN)_6]$ größer ist als bei $Tl_3[Fe(CN)_6]$. Zieht man die Wechselwirkungen der Kationen $Me_2^+$ und $Me_3^+$ mit den CN-Gruppen in Betracht, so ist zu beobachten, daß diese die Möglichkeit haben mit den $\pi$-Orbitalen der $C\equiv N$-Bindung in Wechselwirkung zu treten. Eine solche Wechselwirkung bewirkt eine Vergrößerung der negativen Ladungsdichte zwischen den Atomen C und N, bzw. eine Festigung der dreifachen Bindung $C\equiv N$ und eine Zunahme des Anteils der Grenzstruktur II, was sich im Spektrum durch eine Frequenzerhöhung der Schwingung der $C\equiv N$-Bindung äußert. Da die Wirkung des $Ag^+$-Kations stärker ist, konnte die Verschiebung der betreffenden Schwingung gegen höhere Frequenzen, mit dem Zunehmen der $Ag^+$-Kationen im Gitter, auf experimentellem Wege bestätigt werden.

Die Einführung von $Tl^+$-Kationen in das Gitter, deren Wechselwirkung mit den Orbitalen der CN-Gruppe schwächer ist, muß eine Zunahme des Anteils der Grenzstruktur III zur Folge haben, in welcher außer der Doppelbindung C : :N auch eine $\pi$-Bindung zwischen Fe und C auftritt, wodurch die Fe—C-Bindung stärker wird.

Die stärkere Wechselwirkung zwischen dem $Ag^+$-Kation und dem komplexen Anion wird auch — wie schon gezeigt — durch die geringere Löslichkeit der Verbindung $Ag_3[Fe(CN)_6]$ im Vergleich zu $Tl_3[Fe(CN)_6]$ und den beiden gemischten Verbindungen bestätigt. Wir nehmen gleichfalls an, daß das Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Spaltung der Fe — C-Bindungen, die bei $Ag_3[Fe(CN)_6]$ 10980 cal/mol [12] bei $Tl_3[Fe(CN)_6]$ dagegen 19600 cal/mol beträgt, ein Hinweis für die Schwächung der betreffenden Bindungen in Gegenwart der $Ag^+$-Kationen im Vergleich zu den $Tl^+$-Kationen ist.

Hieraus ergibt sich, daß die Me—N-Bindung nicht getrennt nur für das $Me_1^+$-Kation betrachtet werden kann, da die Bildung dieser Verbindungen von der Gegenwart der in den Positionen $Me_2^+$ und $Me_3^+$ befindlichen Kationen bedingt wird. Übrigens kann dies die Tatsache erklären, daß die betreffenden Anionen keine unlöslichen Verbindungen mit dreiwertigen Kationen eingehen, in denen das Kation im Gitter nur die Position $Me_1^+$ einnehmen würde, während die anderen Positionen frei wären.

Die Spaltung der entsprechenden Bande der Schwingung der $C\equiv N$-Bindung bei gemischten Verbindungen ist eine Folge der Asymmetrie des Kristallfeldes, das infolge des Vorhandenseins von zwei, an Volumen und eigener Feldintensität verschiedenen Kationen auftritt. Diese Asymmetrie begünstigt die Stärke der Kopplungszwischenwirkungen der sechs CN-Oszillatoren des komplexen Anions.

---

[12] P. TRIBUNESCU und G. PÎRLEA, *Bul. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **10**, 89 (1965)

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus dem Studium der IR-Spektren der Verbindungen $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$, $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ und $Tl_3[Fe(CN)_6]$ folgt, daß die Schwingungsfrequenz der C≡N-Bindung in der betreffenden Reihe von der ersten zur letzten Verbindung abnimmt. Dies zeigt, daß die C≡N-Bindung in demselben Sinne, parallel mit der Intensivierung der Fe—C-Bindung, schwächer wird, eine Tatsache, die durch das Anwachsen der Aktivierungsenergie zur Spaltung der Fe—C-Bindung bei den untersuchten Verbindungen, bestätigt wird.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 57–64 (1968)

# ON AN ATTEMPT OF STOCHASTIC MODELLING OF MULTICOMPARTMENTED SYSTEMS IN CHEMISTRY

D. FIRESCU and D. NEGOIU
Faculty of Chemistry, Bucharest University, Splaiul Independenţei, 89

*Received March 20, 1967*

By introducing the general idea of compartment which is extensively defined in this paper, the multicompartmented systems with a double structure in chemistry, represented by the set of ordinated pairs of negative numbers, was especially considered.

$$[< \omega, \gamma >| \, \omega \in \Omega, \gamma \in \Gamma] \; (\Omega = [\omega_1, \omega_2 \ldots\ldots \omega_r], \; \Gamma = [\gamma_1, \gamma_2 \cdot\cdots\cdot \gamma_s])$$

A discontinuous Markov process (Markov chain with continuous time parameter) is associated to this type of systems

$$[X(t), \; t \geqslant 0]$$

with the $\pi = \Omega \times \Gamma$ space states and the inhomogeneous functions of probabilistical transition characterizing the transition from the pair $< \omega_j, \gamma_m >$ to the pair $< \omega_k, \gamma_n >$. The Kolmogorov equations are extended to the multicompartmented double structure systems, and matrix equations of a stochastic nature are established, expressing the retrospective and perspective dynamics of each structure apart, as well as the system as a whole for a wide category of chemical processes.

1. The mathematical theory of multicompartmented system has been worked out especially in order to make possible the representation of the kinetics of chemical species of biological systems.[1] Indeed, in such a system, any chemical component can be : synthetised, carried from one space to another, structurally modified, deposited or eliminated. The use of radioactive isotopes especially has permitted in certain cases the localizing of particular phases and has contributed to introduce the notion of compartment.

The concept of "compartment" can be understood as a more or less limited space in which a substance is in a certain moment. The compartments must be understood not only as physical structures, but also as certain states of a chemical substance. The transformation of a chemical species can be represented as a multicompartmented system at molecular level. In this case, "flow from one compartment to another" means the transformation, or the chemical conversion of a substance.[2] The notion of compartment has a still wider meaning. Not only do the states of a chemical substance represent a multicompartmented system, but the same is true for the states of a cell or of some organisms. The word "system" can also take such meanings as to represent Nature as a whole. In this line of thoughts the mathematical theory of multicompartmented systems must have a very large possibility of use.

---

[1] L. Bertalanffy, "Fundamental Aspects of Normal and Malignant Growth", W. Nowinski ed., Elsevier, Amsterdam, 1960.

[2] J. Z. Hearon, *Ann. N. J. Acad. Sci.*, **108**, 36 (1963).

The theory of multicompartmented systems has explained, as a result of pharmacodynamic researches undertaken by Gehlen, [3] Teorell [4] and Beccari, [5] the drugs kinetics, by a system patterns with two open compartments into which the material is introduced instantaneously or continuously. Teorell's pharmacodynamic equation is nothing else but a system model with five compartments in which a drug is distributed. [6]

We consider thus a multicompartmented system $\Sigma$ as composed of a finite set of homogeneous elements which we call compartments. In the light of this general idea many chemical phenomena may be understood. In order to make the notion of compartment still clearer, let us discuss further some types of multicompartmented systems.

At first let us see, for instance, how the decomposition of phosgene could be understood in the light of multicompartmented systems. It is well known that in order to explain the decomposition kinetics of phosgene : $COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$ one can imagine a priori a reaction mechanism which is not justified, but only after experimental consequences. From the plausible mechanism letus discuss the following one, characterized by the succession of four reactions :

$$Cl_2 \rightleftharpoons Cl + Cl \qquad (I)$$

$$COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2 \qquad (II)$$

$$COCl = CO + Cl \qquad (III)$$

$$Cl + Cl \rightleftharpoons Cl_2 \qquad (IV)$$

We can therefore admit that the process of thermal decomposition of phosgene takes place by means of the above model with four compartments. In this case the notion of compartment refers to the different states which are assumed by the respective chemical substance.

If we consider Nature as a multicompartmented system, it is possible to model the nitrogen cycle in it as a system with seven compartments. [7–10]

Analogously one can model the carbon dioxide cycle in nature, either as a four-compartment system, [11, 12] or by interpreting the more complicated scheme of V. Vernadski. [13] Besides, for the latter model the chemical transformations into carbon, carbon monoxide, carbure, carbonates, carbonyls and so on, have been added. By a similar pattern there can be represented the transformations, occurring with a lot of people, in the development of an epidemic disease. [14] From these examples it ensues that the order of the compartments in the system described is not always linear or cyclic, this occurring for simplification's sake, and that often the flow from one compartment to another represents non-equiprobable alternative ways.

---

[3] W. Gehlen, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, **171**, 541 (1933).

[4] T. Teorell, *Arch. Intern. Pharmacodyn.*, **57**, 205 (1937).

[5] E. Beccari, *Arch. Intern. Pharmacodyn.*, **58**, 437 (1938).

[6] J. Lazarus and J. Cooper, *J. Pharm. Pharmacol.*, **11**, 257 (1959).

[7] P. Thouvenel, *Mém. Acad.*, **11**, 124 (1786).

[8] J. B. Boussingault, *Ann. Chim. Phys.*, **3**, 43, 149 (1855).

[9] A. Muntz and J. J. Th. Schoesing, *Compt. Rend.*, **89**, 891 (1879).

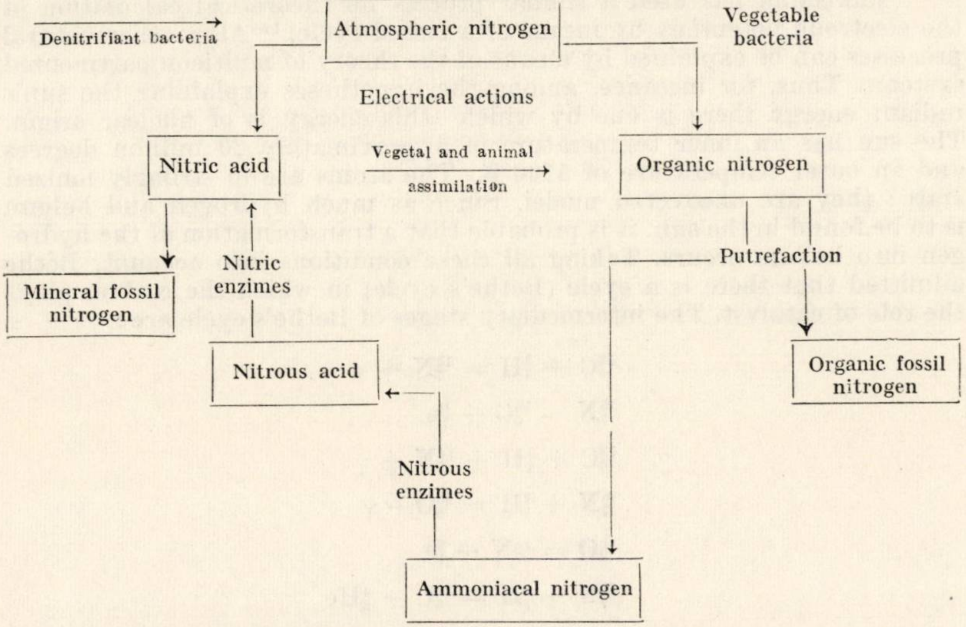
[10] L. Ch. Roche, *Bull. Assoc. Chim.*, **24**, 1699 (1907).

[11] H. Craig, *2nd Intern. Conf. Atomic Energy*, A/Conf. 15/ P/1979 (1958).

[12] G. Franck, *Ber. deutsch. bot. Ges.*, **7**, 332 (1889) ; **10**, 271 (1892).

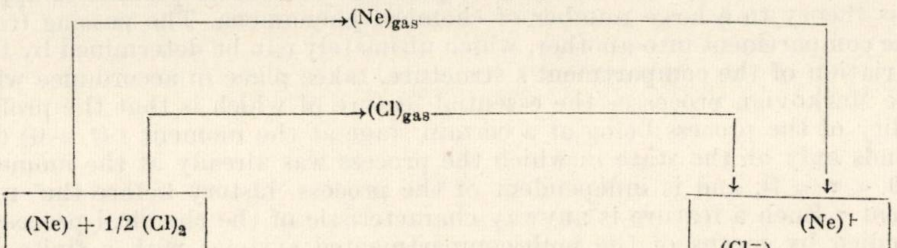
[13] A. I. Oparin, "Originea vieții pe pămînt", Ed. Științifică, Bucharest, 1960.

[14] D. Firescu and P. Tăutu, *Rev. Roum. Math. Pures et Appl.*, **12**, 4 (1967).


Denitrifiant bacteria
Atmospheric nitrogen
Vegetable bacteria
Electrical actions
Nitric acid
Vegetal and animal assimilation
Organic nitrogen
Nitric enzimes
Putrefaction
Mineral fossil nitrogen
Nitrous acid
Organic fossil nitrogen
Nitrous enzimes
Ammoniacal nitrogen

Another example from which the notion of compartment and structure intelligence should result, would be for instance the diffusion, evaporation, crystallization processes, etc. In the last example the two compartments would consist of the substances in solution and those in solid state. The compartment structure would refer to their concentration, temperature and so on. A stochastic model of this process would be interesting.

The description of phenomena by closed cycles is very frequent especially in thermodynamics. The Haber-Born cycle is well known,[15] by means of this cycle the formation heat of a substance which cannot be directly measured for certain reasons, is calculated. For the case of the formation of neonchloride one imagines the following cycle :


$(Ne)_{gas}$
$(Cl)_{gas}$
$(Ne) + 1/2\ (Cl)_2$
$(Ne)^+$
$(Cl^-)$
x
$[(NeCl)]_{solid}$

---

[15] M. Born and K. Huand, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press, London, 1954.

The formation heat $x$ kcal is calculated from the energies displayed in the second way imagined to reach the same final stage.

Makishina has used a similar process for theoretical calculation of the electrode potentials by means of a closed cycle. [16] Also, other natural processes can be explained by means of the theory of multicompartmented systems. Thus, for instance, among the hypotheses explaining the sun's radiant energy there is one by which this energy is of nuclear origin. The sun has an inner temperature of approximately 20 million degrees and an outer temperature of 5700°K. The atoms are in strongly ionized state; they are uncovered nuclei. Since as much hydrogen and helium is to be found in the sun, it is probable that a transformation of the hydrogen into helium occurs. Taking all these conditions into account, Bethe admitted that there is a cycle (Bethe's cycle) in which the carbon plays the role of catalyst. The intermediary stages of Bethe's cycle are:

$$^{12}_{6}C + ^{1}_{1}H = ^{13}_{7}N + \gamma$$

$$^{13}_{7}N = ^{13}_{6}C + ^{0}_{1}e$$

$$^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H + ^{14}_{7}N + \gamma$$

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H = ^{15}_{8}O + \gamma$$

$$^{15}_{8}O = ^{15}_{7}N + ^{0}_{1}e$$

$$^{15}_{7}N + ^{1}_{1}H = ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He$$

This cycle lasts approximately 6 million years in the sun. We must note however that all the cycles have been treated in a strictly deterministic way.

The mathematical theory of multicompartmented systems, besides its generality, meaning the possibility of the phenomena's study in their evolution through compartments, takes also into consideration the fact that it imagines the compartment as a finite set of structures. By structure one understands a physical dimension taken as one of the compartments parameters. In chemical processes these parameters can be: the concentration of substances in compartments, their temperature, the compartment's volume, etc. Thus, the notion of compartments structure permits to apply this theory to a large number of chemical phenomena. The passing from one compartment into another, which ultimately can be determined by the variation of the compartment's structure, takes place in accordance with the Markovian processes the essential feature of which is that the probability of the process being at a certain stage at the moment $t$ ($t > 0$) depends only on the state in which the process was already at the moment $\tau (0 < \tau < t)$, and is independent of the process history before the moment $\tau$. Such a feature is anyway characteristic of the chemical processes studied by means of the multicompartmented systems with a finite set of structures.

The mathematical models built on experimental grounds are in the great majority deterministic models. Unlike the deterministic models, the stochastic models present the advantages of taking into consideration the occasional factors, the inherent fluctuations appearing in the studied phenomena, to say nothing of their generality.

---

[16] O. S. Makishina, *Z. Electrochem.*, **41**, 697 (1935).

The present paper deals in what follows with the Markovian stochastic model, in which the compartments of system $\Sigma$ have a double structure. Mention should be made that a new effort is necessary to verify this theory in concrete cases ; this however does not constitute the subject of the present work.

**2.** Let the system $\Sigma$ be the Cartesian product $\pi = \Omega \times \Gamma$, determining the set of ordered pairs of non-negative integers $\{<\omega, \gamma> | \omega \in \Omega, \gamma \in \Gamma\}$ in which $\Omega = \{\omega_1, \ldots\ldots, \omega_r\}$ and $\Gamma = \{\gamma_1, \ldots\ldots, \gamma_s\}$. In the Cartesian product $\pi$, we consider the subsets of ordered pairs $\pi'_n = \{<\omega, \gamma_n>\}$, $(\omega \in \Omega,\ \gamma_n$ fixed) and $\pi''_k = \{<\omega_k, \gamma\}$, $(\omega_k$ fixed, $\gamma \in \Gamma)$ in which $\pi'_n \subset \pi$ and $\pi''_k \subset \pi$.

To this type of systems we associate a discontinuous Markov process $\{X(t), t \geqslant 0\}$, with states of the space $\pi$ and the inhomogeneous transition probability functions

$$P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) = \tag{2.1}$$
$$= \mathcal{P}\{X(t) = x(\omega_k, \gamma_n) \,|\, X(\tau) = x(\omega_j, \gamma_m)\}$$
$$(0 \leqslant \tau \leqslant t)$$

characterizing the transition from the $<\omega_j, \gamma_m>$ pair to the $<\omega_k, \gamma_n>$ pair, both belonging to the Cartesian product $\pi$.

The transition probability functions (2.1.) are considered continuous as to $\tau$ and $t$, i.e.,

$$\lim_{\tau \to t-0} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) =$$
$$= \lim_{t \to \tau+0} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) =$$
$$= \chi(<\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>) = 1, \quad \text{if} \quad <\omega_j, \gamma_m> \equiv <\omega_k, \gamma_n>$$
$$= 0, \quad \text{if} \quad <\omega_j, \gamma_m> \not\equiv <\omega_k, \gamma_n>$$

The process of transition from one compartment to another can be defined by means of the following relative transition probabilities :

(i) $Q(t; <\omega_j, \gamma_m>)\,\Delta t + 0\,(\Delta t)$, $(0 < Q(t; <\omega_j, \gamma_m>) < +\infty)$

the probability that in the interval $(t, t + \Delta t)$ a random change will take place, given that $X(t) = x(\omega_j, \gamma_m)$ ;

(ii) $Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>)\,\Delta t + 0\,(\Delta t)$,
$(0 < Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>) < +\infty)$

conditional probability that $X(t + \Delta t) = x(\omega_k, \gamma_n)$ given that $X(t) = x(\omega_j, \gamma_m)$ and has undergone a change in the interval $(t, t + \Delta t)$, in which

$$Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>) = \tag{2.2}$$
$$= \begin{cases} -Q(t; <\omega_j, \gamma_m>) & \text{if} \quad <\omega_j, \gamma_m> \equiv <\omega_k, \gamma_n> \\ Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>), & \text{if} \quad <\omega_j, \gamma_m> \not\equiv <\omega_k, \gamma_n> \end{cases}$$

(iii) $0\,(\Delta t)$, the probability that in the interval $(t, t + \Delta t)$ several changes will take place simultaneously.

For any pair $<\omega_j, \gamma_m>$, as for any couple $(<\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>)$ belonging to $\pi$, the functions $Q(t; <\omega_j, \gamma_m>)$ and $Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>)$ exist and are defined by means of the limits

$$(2.3)\quad Q(t; <\omega_j, \gamma_m>) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} [1 - P(t, <\omega_j, \gamma_m>; t + \Delta t; <\omega_j, \gamma_m>)],$$

$$(2.4)\qquad Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} P(t, <\omega_j, \gamma_m>; t + \Delta t, <\omega_k, \gamma_n>)$$

The transition probabilities (2.1) satisfy the Chapman-Kolmogorov equation:

$$P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) = \sum_{<\omega_g, \gamma_h> \in \pi} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; \tau + \Delta\tau, <\omega_g, \gamma_h>) \cdot$$
$$\cdot P(\tau + \Delta\tau, <\omega_g, \omega_h>; t, <\omega_k, \gamma_n>)$$

On the other hand, based on (i) – (iii) we have the condition of regularity:

$$P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; \tau + \Delta\tau, <\omega_g, \gamma_h>) = P(\tau, <\omega_g, \gamma_m>; \tau, <\omega_g, \gamma_h>) [1 -$$
$$- Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>) \Delta\tau] + Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_g, \gamma_h>) \Delta\tau + 0(\Delta\tau)$$

It results thus

$$P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) = P(\tau + \Delta\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) -$$
$$- Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>) P(\tau + \Delta\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) \Delta\tau +$$
$$+ \Delta\tau \sum_{<\omega_g, \gamma_h> \in \pi} Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_g, \gamma_h>) P(\tau + \Delta\tau, <\omega_g, \gamma_h>; t, <\omega_k, \gamma_n>) +$$
$$+ 0(\Delta\tau)$$

Passing to the limit for $\Delta\tau \to 0$, we have

$$(2.5)\qquad \frac{\partial}{\partial\tau} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>, t, <\omega_k, \gamma_n>) =$$
$$= Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>) P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) -$$
$$- \sum_{<\omega_g, \gamma_h> \in \pi} Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_g, \gamma_h>) P(\tau, <\omega_g, \gamma_h>; t, <\omega_k, \gamma_n>)$$

meaning the Kolmogorov backward equations, extended to the double structure multicompartmented system.

In the same way, setting $t = t + \Delta t$ and $\tau + \Delta\tau = t$ in the Chapman-Kolmogorov equation, we have:

$$(2.6)\qquad \frac{\partial}{\partial t} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>, t, <\omega_k, \gamma_n>) =$$
$$= - Q(t; <\omega_k, \gamma_n>) P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) +$$
$$+ \sum_{<\omega_g, \gamma_h> \in \pi} P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_g, \gamma_h>) Q(t; <\omega_g, \gamma_h>, <\omega_k, \gamma_n>)$$

that is Kolmogorov forward equations, extended to the double structure multicompartmented system.

**3.** By introducing the mean value

$$M_{\cdot n|jm}(\tau, t) = \sum_{<\omega_k,\gamma_n>\in\pi'_n} x(\omega_k, \gamma_n)\, P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k,\gamma_n>) \tag{3.1}$$

the equation system (2.5) can be written in the form

$$\frac{\partial}{\partial\tau} M_{\cdot n|jm}(\tau, t) = Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>)\, M_{\cdot n|jm}(\tau, t) - \tag{3.2}$$

$$- \sum_{<\omega_g,\gamma_h>\in\pi} Q(\tau; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_g, \gamma_h>)\, M_{\cdot n|gh}(\tau, t)$$

Let now be the matrix $(rs \times rs)$, $\boldsymbol{Q}(t) = \| Q(t; <\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>\|$, $(<\omega_j, \gamma_m> \in \pi, <\omega_k, \gamma_n> \in \pi)$ called *infinitesimal generator* and the identity matrix $(rs \times rs)$, $\boldsymbol{I} = \| \delta(<\omega_j, \gamma_m>, <\omega_k, \gamma_n>) \|$, $\delta = 1$ if $<\omega_j, \gamma_m> \equiv <\omega_k, \gamma_n>$ and $\delta = 0$ if $<\omega_j, \gamma_m> \not\equiv$ $\not\equiv <\omega_k, \gamma_n>$

In this case the limits (2.3) and (2.4) can be written in the matrix form

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} [\boldsymbol{P}(t, t + \Delta t) - \boldsymbol{I}] = \boldsymbol{Q}(t) \tag{3.3}$$

in which by $\boldsymbol{P}(t, t + \Delta t)$ one has denoted the matrix

$$(rs \times rs), \| P(t, <\omega_j, \gamma_m>; t + \Delta t, <\omega_k, \gamma_n>) \|,$$

$$(<\omega_j, \gamma_m> \in \pi, <\omega_k, \gamma_n> \in \pi)$$

Let also the matrix

$$(rs \times r),\ \boldsymbol{M}_{10}(\tau, t) = \| \boldsymbol{M}_{\cdot n|jm}(\tau, t) \| \text{ and } \frac{\partial}{\partial\tau} \boldsymbol{M}_{10}(\tau, t) = \left\| \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{M}_{\cdot n|jm}(\tau, t) \right\|$$

Based on the above, the equation system (3.2.) becomes

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \boldsymbol{M}_{10}(\tau, t) = -\boldsymbol{Q}(\tau)\, \boldsymbol{M}_{10}(\tau, t) \tag{3.4}$$

or *the matrix equation expressing the backward dynamics of the elements* $\omega \in \Omega$ *from* $\tau$ *to* $t$, *in a multicompartmented system for a given* $\gamma$.

In the same way, introducing the mean values

$$\boldsymbol{M}_{k.|jm}(\tau, t) = \sum_{<\omega_k,\gamma_n>\in\pi''_k} \chi(\omega_k, \gamma_n)\, P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k,\gamma_n>) \tag{3.5}$$

$$M_{\cdot\cdot|jm}(\tau, t) = \sum_{<\omega_k,\gamma_n>\in\pi} \chi(\omega_k, \gamma_n)\, P(\tau, <\omega_j, \gamma_m>; t, <\omega_k, \gamma_n>) \tag{3.6}$$

and the matrix corresponding to (3.5.) and (3.6.) respectively the matrix $(rs \times s)$, $\boldsymbol{M}_{01}(\tau, t) = \| M_{k\cdot|jm}(\tau, t) \|$ and the matrix $(rs \times rs)$, $\boldsymbol{M}_{11}(\tau, t) = \| M_{\cdot\cdot|jn}(\tau, t) \|$ we can write the matrix equations

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\boldsymbol{M}_{01}(\tau,\ t) = -\,\boldsymbol{Q}(\tau)\,\boldsymbol{M}_{01}(\tau,\ t) \tag{3.7}$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\boldsymbol{M}_{11}\ (\tau,\ t) = -\,\boldsymbol{Q}(\tau)\ \boldsymbol{M}_{11}(\tau,\ t) \tag{3.8}$$

The matrix equation (3.7) expresses the backward dynamics from $\tau$ to $t$ of the $\gamma \in \Gamma$ elements in a multicompartmented system for a given $\omega$, and the matrix equation (3.8) expresses the motion of the two structures of the systems.

Similarly to (3.3.), we have

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}[\boldsymbol{P}_1(t,\, t+\Delta t) - \boldsymbol{I}_1] = \boldsymbol{Q}_1(t) \tag{3.9}$$

and

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}[\boldsymbol{P}_2(t,\, t+\Delta t) - \boldsymbol{I}_2] = \boldsymbol{Q}_2(t) \tag{3.10}$$

in which we have written $P_1(t,\, t+\Delta t)$ matrix $(r\,s\times r)$, $\| P(t, <\omega_j,\gamma_m>; t+\Delta t, <\omega_k + \gamma_n>) \| (<\omega_j,\gamma_m> \in \pi, <\omega_k,\gamma_n> \in \pi'_n)$, $\boldsymbol{I}_1$ the matrix $(rs\times r)$, $\|\,\delta(<\omega_j,\gamma_m>, <\omega_k,\gamma_n>)\,\|$, $(\delta=1$, if $<\omega_j,\ \gamma_m> \equiv <\omega_k, \gamma_n>$, $\gamma_n$ fixed and $\delta=0$, if $<\omega_j,\gamma_m> \not\equiv <\omega_k,\gamma_n>)$, $\boldsymbol{P}_2(t,\ t+\Delta t)$ the matrix $(rs\times s)$, $\| P(t, <\omega_j,\gamma_m>; t+\Delta t, <\omega_k,\gamma_n>) \|$, $(<\omega_j,\gamma_m> \in \pi$, $<\omega_k,\gamma_n> \in \pi''_k$ and $\boldsymbol{I}_2$ the matrix $(rs\times s)$, $\|\,\delta(<\omega_j,\gamma_m>, <\omega_k,\gamma_n>)\,\|$ $(\delta=1$, if $<\omega_j,\ \gamma_m> \equiv <\omega_k,\gamma_n>$, $\omega_k$ fixed and $\delta=0$ if $<\omega_j,\ \gamma_m> \not\equiv$ $\not\equiv <\omega_k,\gamma_n>)$.

We emphasized the fact that the matrix elements $Q_1(t)$ and $Q_2(t)$ are defined in accordance with (2.2.), in the same way as matrix elements $Q(t)$.

By introducing now matrix $(r\times 1)$, $\boldsymbol{U} = \|\,\chi(\omega_k,\ \gamma_n)\,\|$, $(<\omega_k,\ \gamma_n> \in \pi'_n)$, $(s\times 1)$, $\boldsymbol{V} = \|\,\chi(\omega_k,\ \gamma_n)\,\|$, $(<\omega_k,\gamma_n> \in \pi''_k$ and $(rs\times 1)$, $\boldsymbol{W} =$ $= \|\,\chi\ (\omega_k,\ \gamma_n)\,\|$, $(<\omega_k,\ \gamma_n> \in \pi)$ and considering also the mean values (3.1.), (3.5.), (3.6.) defined above, the system of forward equations (2.6.) leads us to the matrix equations :

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{M}_{10}(\tau,\ t) = \boldsymbol{P}(\tau,\ t)\,\boldsymbol{Q}_1(t)\,\boldsymbol{U}, \tag{3.11}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{M}_{01}(\tau,\ t) = \boldsymbol{P}(\tau,\ t)\,\boldsymbol{Q}_2(t)\,\boldsymbol{V}, \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{M}_{11}(\tau,\ t) = \boldsymbol{P}(\tau,\ t)\,\boldsymbol{Q}(t)\,\boldsymbol{W}. \tag{3.13}$$

*The matrix equation (3.11) expresses the forward dynamics of the elements $\omega \in \Omega$ for a given $\gamma$, while (3.12.) expresses the forward dynamics o elements $\gamma \in \Gamma$ for a given $\omega$, and equation (3.13.) expresses the forward dynamics of the whole multicompartmented system.*

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 65–70 (1968)

# PRELIMINARY STUDY ON THE KINETICS OF THE $Cd/Cd^{2+}$ (ALCOHOL) ELECTRODE AT EQUILIBRIUM

I. H. PLONSKI

Institute of Atomic Physics, Bucharest, P.O. Box 35

*Received April 28, 1967*

**The kinetics of $Cd/Cd^{2+}$ electrode in alcoholic solution at the equilibrium potential has been investigated by means of radioactive $^{115}Cd$. Indications are found that in absolute ethyl alcohol media the corrosion of cadmium is mostly avoided. The effect of cadmium ion concentration on the rate of isotopic exchange has led to an apparent reaction order of about 0.5.**

## INTRODUCTION

Knowing that the reaction or the rate determining step of the process $M^{2+}_{(sol).} + 2e^- \rightarrow M_{(lattice)}$ can change its mechanism as a function of the actual potential of the metal, the radiochemists have tried to determine the exchange current at equilibrium by measuring the rate of the exchange between metal surface and its ions in aqueous solutions.

Any process at equilibrium irrespective of the mechanism of mass transfer would lead to an isotopic exchange if there were a radioactive reactant. Thousands of atomic layers of the metal can take part in this exchange. The way of penetration of radioisotope into the metal is supposed to be the solid-state diffusion. Unfortunately, the shape of the curves for the isotopic exchange is the same either by the way of the solid-state diffusion or by the electron transfer. (The interception at zero time of the curves $\ln(1-F)$/time is not convincing under our poor reproducibility conditions). The diffusion coefficients calculated from the exchange data are many orders of magnitude higher than those obtained by extrapolation at room temperature of the data obtained at high temperatures.

In order to interpret these facts Gerischer and Vielstich [1] have introduced the term of "exchange layer" and Sandor [2] the term of "fast diffusion nonexchangeable layer" where the atoms enjoy a special mobility.

On the other hand, King[3], Mivelaz[4] and Gherghescu[5] have established that a few moments after the immersion of the metal into the aqueous solution its surface was covered by a grey corrosion film. By working in an inert gas atmosphere they did not manage to avoid the corrosion. This means that the selfdiffusion coefficient and the exchange current values determined at isotopic exchange equilibrium are inadequate.

---

[1] H. Gerischer and W. Vielstich, *Z. Elektrochem.*, **56**, 380 (1952).

[2] J. E. Sandor, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1869, (1961).

[3] C. V. King, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1869 (1963).

[4] P. Mivelaz and C. Hanney, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 633, (1948).

[5] A. Gherghescu, *Studii şi Cercetări Fiz. Acad. R.P.R.*, **6**, 755 (1963).

Preliminary experiments have shown that a cadmium foil stayed bright and untarnished when stored for as long as 24 hours in absolute ethyl alcohol. Considering the system $Cd/Cd^{2+}$ (alcohol) advantageous from the point of view of the isotopic exchange study we endeavour in this paper to interpret some exchange data obtained at various concentrations of $CdCl_2$.

## EXPERIMENTAL

Cadmium foils were prepared by cold rolling of 99.99% purity cadmium rods to a final thickness of 0.003 cm. They were mechanically polished, rubbed by means of a paste containing $CaCO_3$ and NaOH to degrease the surface, washed by water and dried by means of an infrared lamp; the foils were afterwards electrochemically disolved in a $CdI_2$ alcoholic bath for 5 minutes at a current density of $5mA/cm^2$. After dissolution the metal sheets were cleaned in ethanol avoiding any contact with water. The geometrical contact area between the metal and the solution was 2.54 $cm^2$ and the solution volume 10 $cm^3$.

The experiments were performed with $CdCl_2$ solutions in absolute ethyl alcohol. The ethanol was purified by boiling with CaO for six hours and distillation and redistillation with metallic sodium. The concentrations were: $6\times10^{-6}$N, $2\times10^{-4}$N, $9.6\times10^{-4}$N, and $1\times10^{-2}$N with $^{115}Cd$ as tracing atoms.

The stirring and the inert atmosphere were ensured by nitrogen bubbling which had been previously purifyed by passing through a column with cupper at 700° and two washing columns filled with ethanol.

The reaction cell consists of a vertical rasotherm tube provided with a thermostating mantle. The metal sheet was placed at the bottom of the tube; through the other end the solution was poured and the stirring performed.

The increase in the $\beta$ activity of the cadmium foil was followed with a GM counter with a mica window of 2 $mg/cm^2$ thickness assembled behind the sheet. The $\gamma$ radiation gave a constant activity which was added to the background.

In order to determine the percentage of isotopic exchange at equilibrium the initial and the final activity of the solution was counted.

Some tests were made with foils pretreated in $1\times10^{-1}$N $CdCl_2$ alcoholic solution for 24 hours.

## RESULTS

Examples are given in figure 1 for experimentally ln $(1-F)$/ time curves for $6 \times 10^{-6}$ and $9.8 \times 10^{-4}$ N $CdCl_2$ solutions.

At the first concentration two processes have appeared; the former seems to correspond to the reaction of a monolayer of the surface. (The surface area was considered to be the geometrical one.)

The too large half time of exchange, $t_{1/2}$, of 175 minutes and the fact that the time necessary for a monolayer to exchange decreases with the increase in the ion concentration (0.5 min. are necessary for $2\times10^{-4}$N) led us to consider that selfdiffusion through the liquid diffusion layer or the ions supply of the surface is the rate determining process. The symbol $t_{1/2}$ is the time necessary for the fraction exchange to reach a value of one half.

The half times of exchange and the number of monolayers exchanged at equilibrium for concentrations ranging from $6\times10^{-6}$ to $1\times10^{-2}$ N are given in table 1.

Two remarks can been made in connection with the data obtained at higher concentrations than $1\times10^{-4}$N. The first one is that $t_{1/2}$ increases with the increase in ion concentration in solution, according to the relation

$$\frac{\partial \ln t_{1/2}}{\partial \ln a_{Cd^{2+}}} = 0.4$$

where $a_{Cd^{2+}}$ is the initial concentration of the $CdCl_2$ solution.

The usual equation for the isotopic exchange is

$$-\ln(1-F) = \frac{A+B}{AB}\,Rt \qquad (1)$$

in which $F$ is the fraction exchanged, $t$ is the exchange time, and $R$ is the rate of appearance of $^{115}Cd$ in the form of metallic cadmium, that is the rate of the isotopic exchange reaction. $A$ and $B$ are the quantities of reactants (in moles) disponible for exchange; in this case $A$ refers to $Cd^{2+}$ in solution and $B$ refers to $Cd^0$ in the metal. $A$ is proportional with ion concentration in solution, that is $A=k'(A)$ and $B$ can be considered the number of gramatoms of the metal in the surface, in the exchange layer or in the bulk of the metal. $B$ is proportional with the volume metal concentration, $(B)$, that is $B=k''(B)$. The $k'$ and $k''$ are constants. The choice of one of these three cases depends on the diffusion coefficient in the exchange layer and in the bulk of the metal.

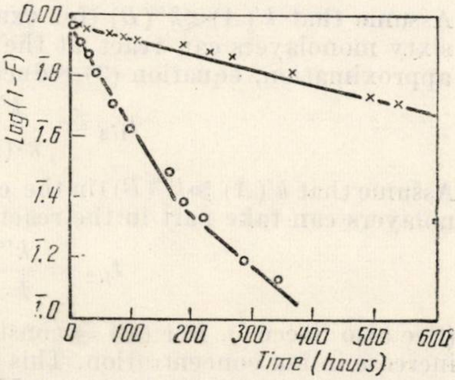


Fig. 1. — Log. $(1-F)$ against the time curves for isotopic exchange between Cd and $^{115}Cd^{+2}$ in alcoholic solution: ○ $=6\times10^{-6}$, × $=9\cdot8\times10^{-4}$ $CdCl_2$

*Table 1*

**Effect of cadmium ion concentration on the $t^{1}/_{2}$ and on the number of monolayers exchanged at equilibrium**

| $Cd^{2+}$ concentration in solution (equiv. g/l) | $t_{1/2}$ (min.) | Monolayers exchanged at equilibrium |
|---|---|---|
| $6\times10^{-6}$ | 175 | 2 |
| $2\times10^{-4}$ | 380 | 49 |
| $9.8\times10^{-4}$ | 460 | 132 |
| $2\times10^{-3}$ | 700 | 250 |
| $1\times10^{-2}$ | 1300 | 932 |

On the other hand, the rate of the isotopic exchange reaction $R$ may be connected [6] with the concentrations of the reactants by means of the relation

$$R = k\cdot(A)^a(B)^b \qquad (2)$$

---

[6] A. C. Wahl and N. A. Bonner, "Radioactivity Applied to Chemistry", New York, 1951, p. 11.

in which $a$ and $b$ are the reaction orders with respect to $(A)$ and $(B)$, respectively, and $k$ is the specific rate constant.

Substitution of (2) in (1) gives

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k \cdot (A)^a (B)^b} \cdot \frac{k'k''(A)(B)}{k'(A) + k''(B)} \tag{3}$$

Assume that $k'(A) \ll k''(B)$ (for example in the case of silver[1] when only sixty monolayers can react at the highest concentration), then, as a first approximation, equation (3) reduces to

$$t_{1/2} = \frac{k' \ln 2}{k \cdot (B)^{b-1}} \cdot (A)^{-a} \tag{4}$$

Assume that $k'(A) \gg k''(B)$ (in the case of cadmium where thousand of monolayers can take part in the reaction), then (3), becomes

$$t_{1/2} = \frac{k'' \ln 2}{k \cdot (B)^b} \cdot (A)^{1-a} \tag{5}$$

(See also Secco[7]). For $(B)$ = constant, if $a < 1$, $t_{1/2}$ would grow with the increase in ion concentration. This is the cadmium case for concentrations of ions in solution up to $1.10^{-3}$ N.

The second experimental remark is that thousand monolayers could take part in the reaction at isotopic exchange equilibrium. Also, after a period ten times higher than the time necessary to attain the equilibrium exchange, the radioactivity was not the same on the both sides of the metal. That means that the distribution of the radioactive atoms is not homogeneous in the bulk of the metal. Consequently, we must consider $B$ as the number of gramatoms of the metal in the exchange layer.

The pretreatment of metal foils by immersion in $1 \times 10^{-1}$ N $CdCl_2$ alcohol solution for 24 hours modified neither the $t_{1/2}$ nor the percentage exchanged at equilibrium.

Radioactive metallic cadmium foils were obtained by electro-deposition of cadmium from a $CdI_2$ alcoholic solution or by direct exchange as mentioned above. The reverse exchange experiments carried out with these radioactive foils have shown no decrease in the metal activity when stored for 24 hours in inactive solutions. (Only an unconclusive percentage was noticed.)

## DISCUSSION

The experimental fractional order of reaction a ∼ 0.6 could be ascribed to a direct transfer

$$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd^\circ \tag{I}$$

or to a more complex reaction

$$Cd^{2+} + Cd^\circ \rightleftharpoons 2Cd^+ \tag{II$_a$}$$

$$2Cd^+ + 2e^- \longrightarrow 2Cd^\circ \tag{II$_b$}$$

where $II_b$ is the rate determining step.

---

[7] E. A. Secco, *Discussions Farad. Soc.*, **28**, 94 (1959).

The rate of isotopic exchange reaction $R$ could be here identified with the exchange current $i_0$. Therefore

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln a_{\mathrm{Cd}^{2+}}} = z_{0,K} - (1-\alpha)\nu_K \frac{z}{n} = z_{r,K} + \alpha\nu_K \frac{z}{n} \tag{6}$$

where $z_{0,K}$ and $z_{r,K}$ are the orders of reaction with respect to $\mathrm{Cd}^{2+}$ concentration in cathodic and anodic directions respectively, $\nu_K$ is the stoichiometric coefficient, $z$ is the ion charge, $n$ is the number of electrons gained by the electrode at the completion of the global reaction, and $\alpha$ is the transfer coefficient. Here, $\nu_K = 1$, $z = 2$, $n = 2$, and experimentally

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln a_{\mathrm{Cd}^{2+}}} = \alpha \sim 0.6 \tag{7}$$

The experimental fact that a thousand atomic layers took part in the reaction at the equilibrium have determined us to consider the way of penetration of the radioactive atoms through the metal. We could take into account the following cases :

1. The solid-state diffusion through the "exchange layer"[1] or through the "fast diffusion nonexchangeable layer" is faster than the charge transfer at interface. The thickness of this layer would be of an order of magnitude of one thousand monolayers.

2. The diffusion through this type of layer containing atoms of high mobility (compared to the mobility in the lattice) is the rate determining process. But it is difficult to admit it because the diffusion coefficient $D$, calculated from these exchange data by means of Wagner equation

$$a_t = 2\mathrm{C}_0 \frac{(Dt)^{1/2}}{(\pi)^{1/2}} \tag{8}$$

($a_t$ = the metal radioactivity at the time of exchange $t$ and $C_0$ = the cadmium surface concentration) is a function of the ion concentration after the complete reaction of a monolayer, i.e. :

$$D = D_i\,(\mathrm{Cd}^{2+})^{0.6} \tag{9}$$

where $D_i$ is a diffusion constant.

3. One can admit a mixed process of diffusion and electron transfer of the type I or II. The electrochemical reaction can disorganize the metal lattice giving defects. The relation between $D$ and the ion concentration would be a kind of proportionality between $D$ and the number of defects as in the interstitial diffusion. The number of defects would be proportional with the rate of the reaction, therefore with the ions concentration in solution, as Secco[8] proposed for Zn/ZnS system.

4. The dependence of the diffusion coefficient on the ions concentration in solution, its too great value obtained in the case of all metals from the

---

[8] E. A. Secco, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1936 (1954).

isotopic exchange data and the reduced reverse isotopic exchange at lower concentrations led us to admit the recrystallization as the rate determining reaction. In this case the pretreatment of the metal with the inactive solution before the isotopic reaction is started does not level the metal surface.

## CONCLUSIONS

In alcoholic solutions the corrosion is qualitatively reduced. From the exchange data at equilibrium potential we can concede that for concentrations up to $1 \times 10^{-5}$N the ions supply of the surface by diffusion through liquid diffusion layer is the rate determining process. Above $1 \times 10^{-4}$N we choose the recrystallization to be responsible for the activity pick up by the metal.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 71–75 (1968)

# L'HYDROGÉNATION DE L'ÉTHYLÈNE SUR SILICAGEL PLATINÉ

I. NICOLAU

Centre de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Reçu le 11 juillet 1967*

L'hydrogénation catalytique de l'éthylène sur $Pt/SiO_2$ avec une teneur en platine de 0,1% a été effectuée dans un intervalle de température de 30°–90° en système dynamique, à la pression atmosphérique. On a trouvé que la vitesse de réaction varie par rapport à la concentration de l'hydrogène, étant indépendante de la concentration de l'éthylène et de l'éthane. On a trouvé aussi une énergie d'activation apparente de 4,2 kcal/mole.

L'étude de l'hydrogénation de l'éthylène sur catalyseurs de nickel, cuivre ou autres métaux sous la forme de films, fils ou poudre a constitué l'objet de nombreuses études de cinétique.

Parmi les premières études sur l'hydrogénation de l'éthylène, on remarque celles de Grassi[1] et Rideal.[2] Rideal a utilisé le nickel comme catalyseur et a établi que la vitesse de réaction de l'hydrogénation de l'éthylène varie avec la pression de l'éthylène, tant que l'éthylène est en excès, et avec la pression de l'éthylène en présence d'un excès d'hydrogène. L'éthane n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Pease[3] trouve que l'hydrogénation de l'éthylène sur un catalyseur de cuivre réduit en granules, à 0° et à 20°, n'est pas bimoléculaire comme l'indiquerait l'équation chimique de la réaction. La vitesse de réaction a un maximum pour un mélange de gaz dans la proportion de $2H_2:1C_2H_4$. La vitesse de réaction croît avec l'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène et décroît avec l'augmentation de la pression partielle de l'éthylène, ce qui confirme que, à ces températures, l'éthylène sature à peu près complètement la surface du catalyseur de sorte que l'augmentation continuelle de la pression de l'éthylène n'élève plus sensiblement le nombre des molécules adsorbées. Toutefois un accroissement de la quantité d'éthylène peut conduire à un déplacement de l'hydrogène plus faiblement adsorbé. À 150°, 200° et à 250° Pease trouve que la réaction devient bimoléculaire, fait constaté aussi par Grassi.[1]

L'ordre de réaction de l'hydrogénation de l'éthylène sur cuivre est, d'après Pease,[4] 1 pour l'hydrogène et $-\frac{1}{2}$ pour l'éthylène à 0°, 1 pour l'hydrogène et 0 pour l'éthylène à 100° et 1 pour l'hydrogène et 1 pour l'éthylène à 200°.

---

[1] O. Grassi, *Nuovo Cimento*, **6**, 147 (1916).

[2] E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 309.

[3] R. N. Pease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1196, 2235 (1923).

[4] R. N. Pease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 2503 (1927).

L'énergie d'activation est de 13,2 kcal/mole entre 0°–100°, 10,8 kcal/mole entre 150°–200° et 7 kcal/mole entre 200°–250°.

Morris et Reyerson [5] opérant à la pression atmosphérique dans un intervalle de température de 0° à 240°, dans des conditions dynamiques sur silicagel platiné, trouvent que la vitesse de réaction varie proportionnellement à la pression partielle de l'hydrogène et varie inversement avec la pression partielle de l'éthylène.

Farkas et Farkas [6] utilisant la méthode statique pour l'hydrogénation de l'éthylène sur $Pt/SiO_2$, dans l'intervalle de pressions de 10 à 200 mm, trouvent une énergie d'activation de 10 kcal/mole, dans l'intervalle de températures de 0° à 150°.

Rideal [7] et Beeck [8] opérant sur des films de nickel entre –10° et 200° trouvent que, tant que l'éthylène n'est pas en grand excès et la pression atteint 200 mm, l'ordre de réaction est 1 pour l'hydrogène et 0 pour l'éthylène. A haute température et à basse pression la réaction devient bimoléculaire. En ce qui concerne l'énergie d'activation, Beeck [9] la trouve égale à 10,7 kcal/mole tant pour les films de nikel, que pour les films de platine de –80° à 150°.

Sur platine déposé sur silicagel Postovskaïa [10] trouve que l'énergie d'activation de l'hydrogénation de l'éthylène dans l'intervalle de températures de 44°–138° est de 4,3 kcal/mole, la réaction étant d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et 0 par rapport à l'éthylène et l'éthane. Bond [11] a opéré aussi sur platine supporté de 0° à 50° le catalyseur contenant de 1 à 5% de platine (sur différents supports), tandis que Schuit et van Reijen,[12] en opérant à des températures plus basses (–40°) sur catalyseurs à 50% de platine (support de silicagel), ont observé des différences importantes quant à la variation de la vitesse de réaction, par rapport à la pression partielle de l'éthylène et de l'hydrogène, à l'instar des résultats obtenus par Bond.

Sinfelt [13] a obtenu ses résultats en opérant en système dynamique sur $Pt/SiO_2$ entre 45° – 93°. La vitesse de réaction est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle de l'hydrogène. En ce qui concerne la pression partielle de l'éthylène, la vitesse de réaction décroît avec l'augmentation de la pression à des pressions plus basses de l'éthylène (0,007 – –0,10 atm) tandis que, à des pressions plus hautes, la vitesse de réaction ne dépend plus de la vitesse partielle de l'éthylène. L'énergie apparente d'activation est de 16 kcal/mole.

Campbell et Emmett [14] ont étudié l'hydrogénation de l'éthylène sur des films de Cu, Ni, Au et sur des alliages de Cu-Ni et Au-Ni. La réaction

[5] V. Morris et L. Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1220 (1927).

[6] A. Farkas et L. Farkas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 22 (1938).

[7] E. K. Rideal et G. H. Twigg, *Proc. Roy. Soc.*, **171 A**, 553 (1939).

[8] O. Beeck, A. E. Smith et A. Wheeler, *Proc. Roy. Soc.*, **177 A**, 62 (1940).

[9] O. Beeck, *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 61 (1945).

[10] A. F. Postovskaïa, *Zhur. fiz. Khim.*, **24**, 1083 (1950).

[11] G. H. Bond, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1235 (1956).

[12] G. C. A. Schuit et I. L. van Reijen, *Adv. Catalysis*, **10**, 242 (1958).

[13] J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **68**, 856 (1964).

[14] J. S. Campbell et P. H. Emmett, *J. Catalysis*, **7**, 252 (1967).

est bimoléculaire sur Cu, à toutes les températures étudiées, ce qui concorde avec les résultats de Pease. L'ordre global de réaction sur Ni est de même 1 pour l'alliage Cu-Ni. L'énergie d'activation varie de 9 à 12 kcal/mole sur des films de Cu-Ni avec la composition de l'alliage. Sur des films de Au-Ni l'énergie d'activation est de 4 kcal/mole.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a étudié l'hydrogénation de l'éthylène sur silicagel platiné en système dynamique à la pression atmosphérique, dans un intervalle de 30° à 90°, la teneur en platine étant de 0,1 %, le poids du catalyseur étant 3,1140 g et son volume de 4 ml.

On a utilisé de l'hydrogène en bouteilles et de l'éthylène d'une pureté de plus de 99,8%.

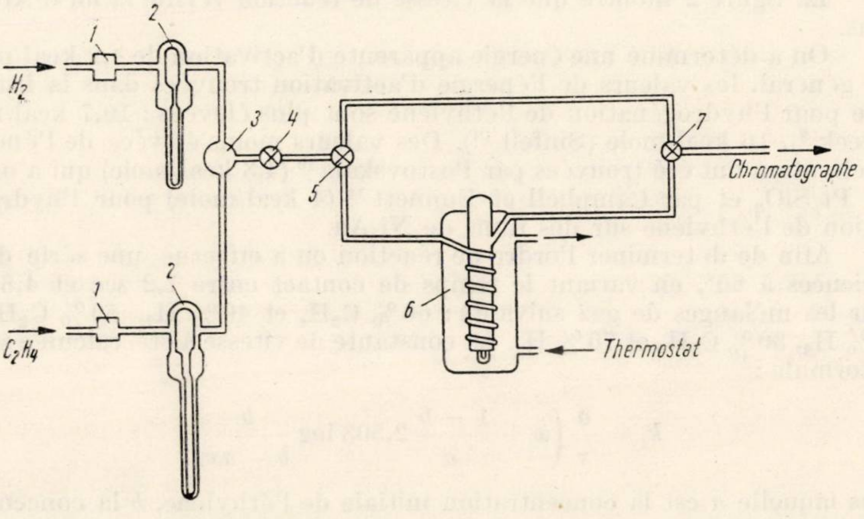


Fig. 1. — Schéma de l'installation d'hydrogénation catalytique de l'éthylène sur $Pt/SiO_2$ :
1,1' – Régulateurs de pression; 2,2' – Débitmètres; 3 – Mélangeur de gaz; 4 – Robinet à deux voies; 5,7 – Robinets à trois voies; 6 – Réacteur.

Pour préparer le catalyseur on a utilisé du silicagel de chromatographie Carlo Erba, calciné à 538°, pendant 4 heures, à la pression atmosphérique. Le silicage ainsi obtenu a été imprégné avec une solution d'acide hexachloroplatinique, séché, puis calciné à l'air, à 538°. Avant la réaction, le catalyseur dont la teneur en platine a été de 0,1 %, a été réduit dans le réacteur à 500°, pendant trois heures, dans un courant d'hydrogène (200 ml/mn).

Le réacteur est formé d'un cylindre en verre d'Iéna, au diamètre de 2 cm et à la longueur de 10 cm, et muni dans sa partie inférieure d'un fond plat où se trouve le catalyseur.

Le réacteur est muni d'un revêtement en verre dans lequel circule un liquide provenant d'un thermostat. Les variations de température étaient de ±0,1°, le débit a été mesuré à l'aide d'un débitmètre (50–200 ml/mn). Les produits de la réaction ont été analysés à l'aide d'un chromatographe Pye modèle 44 (avec catharomètre) sur une colonne d'alumine de 1,5 m en longueur et 4 mm en diamètre, à 100°, en utilisant comme gaz éluant l'argon. Pour éviter la variation de l'activité du catalyseur avant chaque série d'expériences on a effectué la régénération du catalyseur dans un courant d'hydrogène.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour vérifier l'influence de la température sur la vitesse de réaction nous avons effectué une série d'expériences entre 30° et 90°, sur des mélanges hydrogène-éthylène 1 : 1 pour un débit global de 150 ml/mn.

La vitesse de réaction a été calculée selon la formule :

$$r = \frac{F}{W} \cdot x \,\text{mole/h/g} \qquad \text{(I)}$$

où $F$ représente le débit d'alimentation de l'éthylène en moles/h ; $W$ représente le poids du catalyseur en grammes, $x$ étant la fraction de l'éthylène transformée en éthane.

La figure 2 montre que la vitesse de réaction vérifie la loi d'Arrhénius.

On a déterminé une énergie apparente d'activation de 4,2 kcal/mole. En général, les valeurs de l'énergie d'activation trouvées dans la littérature pour l'hydrogénation de l'éthylène sont plus élevées : 10,7 kcal/mole (Beeck [9]), 16 kcal/mole (Sinfelt [13]). Des valeurs moins élevées de l'énergie d'activation ont été trouvées par Postovskaïa [10] (4,3 kcal/mole) qui a opéré sur Pt/$SiO_2$ et par Campbell et Emmett [14] (4 kcal/mole) pour l'hydrogénation de l'éthylène sur des films de Ni-Au.

Afin de déterminer l'ordre de réaction on a effectué une série d'expériences à 60°, en variant le temps de contact entre 1,2 sec et 4,8 sec pour les mélanges de gaz suivants : 60 % $C_2H_4$ et 40 % $H_2$, 50 % $C_2H_4$ et 50 % $H_2$, 30 % $C_2H_4$ et 70 % $H_2$. La constante de vitesse a été calculée selon la formule :

$$k_1 = \frac{a}{\tau}\left(x + \frac{1-b}{a} 2{,}303 \log \frac{b}{b - ax}\right) \qquad \text{(II)}$$

dans laquelle $a$ est la concentration initiale de l'éthylène, $b$ la concentration initiale de l'hydrogène et $x$ la conversion de l'éthylène, $\tau$ étant le temps de contact.

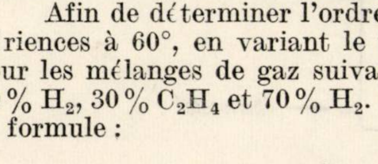


Fig. 2. — Influence de la température sur la vitesse de réaction.

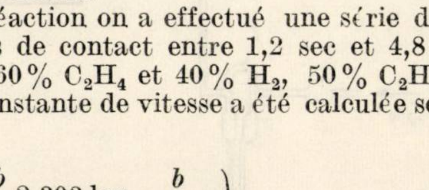


Fig. 3. — Variation de la conversion de l'éthylène avec le temps de contact.

La formule (II) a été établie par Postovskaïa [10] et fait présumer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et d'ordre 0 par rapport à l'éthylène. Les résultats sont présentés au tableau 1.

*Tableau 1*

**Cinétique de l'hydrogénation de l'éthylène sur $Pt/SiO_2$ à 60°**

| Concentration des gaz initiaux | Temps de contact $\tau$ sec | Conversion de l'éthylène $x\%$ | Constante de vitesse $k_1$ |
|---|---|---|---|
| 60 % $C_2H_4$<br>40 % $H_2$ | 1,2 | 2,58 | 0,0325 |
| ,, | 1,6 | 3,40 | 0,0321 |
| ,, | 2,4 | 5,00 | 0,0319 |
| ,, | 4,8 | 9,80 | 0,0321 |
| 50 % $C_2H_4$<br>50 % $H_2$ | 1,2 | 3,85 | 0,0324 |
| ,, | 1,6 | 5,20 | 0,0326 |
| ,, | 2,4 | 7,62 | 0,0323 |
| ,, | 4,8 | 14,9 | 0,0323 |
| 30 % $C_2H_4$<br>70 % $H_2$ | 1,2 | 9,00 | 0,0323 |
| ,, | 1,6 | 12,00 | 0,0323 |
| ,, | 2,4 | 17,80 | 0,0321 |
| ,, | 4,8 | 35,20 | 0,0322 |

Le fait que la constante de vitesse vérifie la formule (II) démontre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et d'ordre 0 par rapport à l'éthylène. Afin de vérifier cette affirmation on donne sur la figure 3 la conversion de l'éthylène, en fonction du temps de contact, aux diverses concentrations initiales de l'éthylène (de 30 % à 60 %), en obtenant des droites, ce qui démontre que, dans cet intervalle de température (30° — 90°), la réaction est d'ordre 0 par rapport à l'éthylène.

## CONCLUSIONS

On a étudié la cinétique de l'hydrogénation catalytique de l'éthylène sur $Pt/SiO_2$ à 60°.

On a trouvé un ordre de réaction 1 pour l'hydrogène et 0 pour l'éthylène et l'éthane et une énergie d'activation de 4,2 kcal/mole.

Revue Roumaine de Chimie. 13. 77–79 (1968)

# KOMPLEXSALZE DER PHOSPHOR-TITAN-MOLYBDÄNSÄURE

RALUCA RIPAN und T. BUDIU

Aus dem Institut für Chemie der Akademie, Zweigstelle Cluj, str. Donath, 59–65

*Eingegangen am 3. Juli 1967*

Es wurden die Salze der Phosphor-Titan-Molybdänsäure mit Komplexamminen des $Co^{3+}$ synthetisiert, um die Basizität dieser Säure zu bestimmen. Die Ergebnisse der gegenwärtigen Untersuchungen zeigen, daß die Basizität der erwähnten Säure ungefähr 4 ist.

Die Heteropolymolybdate vom Typ $[PMeMo_{12}]$ wurden wenig in der Fachliteratur untersucht, besonders vom Standpunkt ihrer Struktur und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen bei diesen Verbindungen betrafen besonders ihre Anwendung zu analytischen Zwecken. [1-5]

Es wurde bemerkt, daß beim Zusatz bestimmter Übergangsmetalle, z.B. $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Hf^{4+}$, $Nb^{5+}$, zu einer Phosphor-Molybdänsäurelösung die Farbe der Lösung intensiver wird. In bestimmten Bedingungen ist die Farbintensität proportional mit der Konzentration des hinzugefügten Metalls. [1,5,6]

Eg gibt sehr wenige Untersuchungen, die die Struktur, chemische Zusammensetzung und Basizität betreffen.

Babko und Shkarawski [6,7] zeigten, daß im Falle des Zusatzes einer $Ti^{4+}$-Lösung zu einer $[PMo_{12}]$-Lösung, beim pH-Wert =1, eine Heteropolyverbindung (H.P.V.) erhalten wird, die das Verhältnis 1P : 1Ti : 12Mo hat.

In einer früheren Arbeit beschäftigen wir uns mit der Bestimmung der Instabilitätskonstanten der Heteropolymolybdate, darunter auch mit der der Phosphor-Titan-Molybdänkomplexverbindung, gekürzt $[PTiMo_{12}]$.[8]

Das Ziel unserer gegenwärtigen Arbeit ist die Untersuchung der Salze der $[PTiMo_{12}]$-Säure mit Komplexkationen zwecks Bestimmung ihrer Basizität.

[1] A. A. Davydov, *Zavodskaya Lab.*, **13**, 1038 (1947).
[2] P. M. Veitsman, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 408 (1959).
[3] F. Shkarawski, *Zavodskaya Lab.*, **28**, 265 (1962).
[4] F. Shkarawski, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 196 (1963).
[5] G. Norwitz und M. Codell, *Analyt. Chem.*, **26**, 230 (1954).
[6] A. K. Babko und F. Shkarawski, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 2091 (1961).
[7] F. Shkarawski, *Zhur. analyt. Khim.*, **19**, 320 (1964).
[8] A. Duca und T. Budiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 497 (1967).

Durch die Fällung der $[PTiMo_{12}]$-Säure mit organischen Basen wurde bemerkt, daß sich die Anzahl der Moleküle der an ein $[PTiMo_{12}]$-Molekül gebundenen organischen Basen mit der Größe des organischen Kations verändert.

Im folgenden wurde untersucht, ob die Komplexkationen des $Co^{3+}$ in verschiedenen Wertigkeitsstadien sich mit $[PTiMo_{12}]$ verbinden und ob dieses in Abhängigkeit von Größe oder Wertigkeit des Komplexkations geschieht.

## EXPERIMENTELLES

Man stellt eine $[PTiMo_{12}]$-Lösung von $3.10^{-3}$ M her. Zu diesem Zweck versetzt man eine $MoO_4^{2-}$- und $PO_4^{3-}$-Lösung mit $Ti(SO_4)_2$ in 2M $H_2SO_4$, so daß die Komplexkonzentration zum Schluß $3.10^{-3}$ M beträgt.

Das Verhältnis P :Ti :Mo ist 1 :1 :12 und der End-pH-Wert ungefähr 1,5 (korrigiert mit verd. $HNO_3$).

Das $[PTiMo_{12}]$-Komplex bildet sich bei 60° in einigen Minuten, bei Raumtemperatur in einer halben Stunde.

Beim pH-Wert 1,5 hat das $[PTiMo_{12}]$-Komplex die Höchststabilität.

Es wurde spektrophotometrisch festgestellt, daß bei kleineren Konzentrationen als $10^{-3}$ M ein Überschuß von $MoO_4^{2-}$ nötig ist, größer als 1 :1 :12, um das Komplex zu stabilisieren.

### *Darstellung der Salze des $[PTiMo_{12}]$-Komplexes mit Komplexamminen des $Co^{3+}$*

Es wurden neue Verbindungen mit folgenden Komplexamminen erhalten

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co\,en_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$, $[Co\,en_2(NO_2)_2]^{+}$, $[Co\,en_2Cl_2]^{+}$.

Wie ersichtlich wurden die mono-, di- und tribasischen Komplexammine des $Co^{3+}$ angewandt.

Mit den obenerwähnten Amminen werden die wäßr. Lösungen fast gesättigt und im Überschuß der $[PTiMo_{12}]$-Lösung hinzugefügt. Die erhaltenen Niederschläge werden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nachher an der Luft getrocknet. Die erhaltenen Niederschläge haben verschiedene Gelbtöne, außer der durch Fällung des $[PTiMo_{12}]$-Komplexes mit $[Co\,en_2Cl_2]^{+}$ erhaltenen Verbindung, welche ein grüner Niederschlag ist.

Im Falle der Anwendung der Komplexverbindung $[Co\,en_2(NO_2)_2]^{+}$ wurde bemerkt, daß die *cis*-Form besser gefällt werden kann als die *trans*-Form und daß ein viel kleinerer Überschuß notwendig ist als im Falle des *trans*-Salzes.

Man wägt je eine Probe aus jeder erhaltenen Verbindung (1—2 g) ab, fügt dann je 3—4 ml konz. $H_2SO_4$ hinzu und erwärmt zum Trocknen (bis zum Verschwinden des weißen Rauches). Dieses wird mehrere Male wiederholt, aber jedesmal versetzt man die Probe auch mit 1—2 ml $H_2O_2$ (30 %) zwecks Zersetzung des Äthylendiamins. Man nimmt mit Wasser und Schwefelsäure wieder auf, verdünnt mit Wasser bis zu 200—300 ml und fällt Kobalt und Titan bei Wärme mit Natronlauge 5 % aus. Die erhaltenen Hydroxide werden filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. In der Lösung wird Molybdän gravimetrisch mit Oxychinolin und Phosphor kolorimetrisch bestimmt.

Die Niederschläge von $Co^{3+}$- und $Ti^{4+}$-Hydroxid werden mit Ammoniumhydroxid (1 :1) behandelt, wobei sich Kobalthydroxid löst, in dem es in lösliches Ammin übergeht.

Es wird filtriert und in der Lösung Kobalt bestimmt. Der Niederschlag von Titanhydroxid wird in 2M $H_2SO_4$ gelöst und dann Titan mit $H_2O_2$ kolorimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie die Formeln der erhaltenen Verbindungen sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

*Tabelle 1*

**Salze des [PTi Mo$_{12}$]-Komplexes**

| Komplexammin | Elementaranalyse der gebildeten Verbindungen | Vorgeschlagene Formeln | Wertigkeit des PTiMo$_{12}$-Anions |
|---|---|---|---|
| 1. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | 1,6 Co : 1 P : 0,9Ti : 12,5 Mo | $[Co(NH_3)_6]_3\ [PTiMo_{12}]_2$ | 4,5 |
| 2. $[Co\ en_3]^{3+}$ | 1,5 Co : 1 P : 1,1 Ti : 12,4 Mo | $[Co\ en_3]_3\ [PTiMo_{12}]_2$ | 4,5 |
| 3. $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ | 2,2 Co : 0,95 P : 1,1 Ti : 12,5 Mo | $[Co(NH_3)_5NO_2]_2[PTiMo_{12}]$ | 4.– |
| 4. $[Co\ en_2(NO_3)_2]^+$ | 4,1 Co : 1P : 0,9 Ti : 12 Mo | $[Co\ en_2(NO_2)_2]_4[PTiMo_{12}]$ | 4.– |
| 5. $[Co\ en_2Cl_2]^+$ | 3,9 Co : 1 P : 1,09 Ti : 12,3 Mo | $[Co\ en_2Cl_2]_4[PTiMo_{12}]$ | 4.– |

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus der Elementaranalyse der Komplexsalze (1–5, Tabelle 1) ist ersichtlich, daß sich die Anzahl der an ein [PTiMo$_{12}$]-Molekül gebundenen Kobaltamminmoleküle mit der Basizität des Ammins verändert.

Das Verbindungsverhältnis zwischen dem [PTiMo$_{12}$]-Komplex und den Komplexamminen wurde aus der Analyse berechnet.

Nach der bekannten Basizität des Komplexammins gelangte man zur Schlußfolgerung, daß bei diesen Arbeitsbedingungen die Basizität der [PTiMo$_{12}$]-Säure ungefähr 4–4,5 ist.

Die Prüfung dieses Verfahrens zur Bestimmung der Basizität eines Komplexes, durch die Fällung mit Amminen von bekannter Basizität, wurde durch die Anwendung derselben Methode auch zur Bestimmung der Basizität der [PMo$_{12}$]-Säure benützt, die zu derselben Verbindungsklasse gehört und ähnliche Eigenschaften wie die [PTiMo$_{12}$]-Säure hat.

Die auf diese Weise für die [PMo$_{12}$]-Säure erhaltene Basizität ist gleich mit der auf andere Weise erhaltenen und zwar 3+.

Es wurde festgestellt, daß die von uns angewandte Methode zur Bestimmung der Basizität der [PTiMo$_{12}$]-Säure (und zwar die Komplexverbindungen verschiedener Wertigkeiten desselben Elements) entsprechend und zur Untersuchung der Basizität der Verbindungen aus der Klasse der Heteropolysäuren anwendbar ist.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 81–87 (1968)

# DIE RÜCKGEWINNUNG DER NICHTEISENMETALLE AUS SCHWEFELKIESASCHEN MITTELS IONENAUSTAUSCHERN

T. D. IONESCU, FELICIA STOICA und SILVIA DANEŞ

Aus dem Laboratorium für Allgemeine chemische Technologie der Technischen Hochschule „Gheorghe Gheorghiu Dej", Bukarest, str. Polizu, 1

*Eingegangen am 11. Februar 1967*

Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen betreffend Trennung der Nichteisenmetalle durch Ionenaustauscherharze aus Lösungen, die durch saure Auslaugung der kupferhaltigen Schwefelkiesaschen erzeugt wurden, mitgeteilt. Das in der Lösung neben Natrium, Kupfer und Zink befindliche Eisen, wurde teilweise durch Oxydation mit Luftstrom getrennt. Durch Verwendung eines Kationenaustauscherharzes, welches eine Karboxylgruppe in der Form Na-R enthält, wurde eine quantitative Trennung des Natriums nebst einer geeigneten Trennung des Zinks von den Kupfer- und Eisenionen erreicht. Die Eisenionen wurden mittels einer sauren Lösung selektiv eluiert und getrennt (HCl 3 n oder $H_2SO_4$ 10%). Um in den kupferreichen Ablauffraktionen die Eisen- und Zinkspuren auszuscheiden, wird das Eisen mit $Na_4P_4O_7$ in ein komplexes Anion übergeführt. Das in der betreffenden Lösung befindliche Kupfer und Zink wurde in eine ammoniakalische Kationenkomplexverbindung verwandelt.

Bei dem Produktionsprozeß der Schwefelsäure aus Schwefelkies entstehen bedeutende Mengen von Asche (ca. 760 kg Asche/t Schwefelkies).

In Anbetracht des Nichteisenmetallgehaltes der Schwefelkiesaschen u.zw. : Kupfer, Zink, Nickel neben Eisen, erscheint die vollkommene Verwertung dieser Aschen als eine dringende Notwendigkeit für die Volkswirtschaft.

Die Rückgewinnung der Nichteisenmetalle aus den Schwefelkiesaschen wird weitgehend nach dem klassischen hydrometallurgischen Verfahren DKH (Duisburger Kupfer-Hütte) durchgeführt. Die Phasen dieses Verfahrens sind : Die chlorierende Röstung der Aschen mit Natriumchlorid zwecks Überführung der Nichteisenmetalle in lösbare Salze, Extraktion derselben mit einer verdünnten Schwefelsäurelösung, Separierung des Kupfers durch Zementierung mit Eisen, Absonderung des Zinks durch Fällung mit Kalkmilch. Bei der Anwesenheit von anderen Metallen, z.B. : Indium, Kadmium, Kobalt, Nickel, wird die Separierung dieser Metalle aus der Lösung nach der Separierung des Eisens durchgeführt.

Der Rückstand der Asche wird als Eisenerz in der Eisenhüttenindustrie verwertet.

Während sich der Trennungsprozeß des Kupfers durch Zementierung unter verhältnismäßig einfachen Bedingungen abwickelt, ist die weitere

Trennung der anderen Metalle durch hydrolytische Fällung bei verschiedenen pH-Werten ein schwieriges Verfahren, welches eine vorausgehende Ausscheidung des Eisens erforderlich macht.

Das Fehlen von deutlichen hydrolytischen Trennungsgrenzen zwischen Eisen und Zink hat die Erzielung von sehr unreinen Produkten zur Folge. Auf diese Weise wird ein Kupferzement mit 70% Kupfer und ein Rohprodukt von Zinkhydroxyd mit nur 30–40% Zn erzielt.

Der Vorgang erfordert schwierige Fällungsverfahren, Filtration und wiederholte Waschungen, sowie auch einen großen Energieaufwand.

Die Literaturangaben empfehlen die Absonderung der Metalle wie Kupfer, Kobalt, Zink, Eisen usw. aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze mittels Ionenaustauschern, entweder unter Anwendung von Kationenaustauschern mit großer Trennschärfe für eines der Kationen,[1, 2] oder mittels einer selektiven Lösung,[3] oder aber durch den Übergang mit einem anorganischen oder organischen Komplexformer eines der Kationenaustauscher in einen Komplex mit negativer Ladung, welcher von den Kationenaustauschern nicht zurückgehalten wird.[4–6]

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse bekanntgemacht, welche bei den Absonderungsversuchen der Nichteisenmetalle aus den, bei der Laugung der Schwefelkiesaschen erzielten Lösungen (chlorierend geröstet) mittels Ionenaustauschern erreicht wurden, um mit einer möglichst einfachen Technologie die Erlangung von Produkten mit einem hohen Reinheitsgrad zu ermöglichen.

Die Lösung, welche $Na^+$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$ und $Fe^{3+}$ enthält und welche durch die saure Auslaugung der kupferhaltigen, chlorierend gerösteten Schwefelkiesasche erzielt wird, hat folgende Zusammensetzung:

*Tabelle 1*

**Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung**

| Metallkonzentration, g/l | | | |
|---|---|---|---|
| Cu | Zn | Fe | Na |
| 39 | 31,5 | 8,3 | 75 |

## EXPERIMENTELLES

Zwecks Separierung der Metalle aus der betreffenden Lösung wurden 3 aufeinanderfolgende Stufen festgelegt:

— teilweise Abtrennung des Eisens mittels atmosphärischer Oxydation und hydrolytischer Fällung,

— Abtrennung der Kationen $Na^+$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ mittels Zurückhaltung durch ein kationisches Harz und selektive Elution,

---

[1] K. Hirakoso, T. Tanaka und K. Watanabe, *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **13**, 101 (1955); Chem. Abstr., **50**, 16051.

[2] D. Costian, „Sinteza şi utilizarea ioniţilor", I.D.T. Bukarest 1965, S. 105.

[3] I. K. Tsitovich, *Zhur. Vsesoyuz. Khim. obshch. im. D. I. Mendeleeva*, **6**, 230, (1961).

[4] D. I. Riabchikov und V. F. Osipova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 761 (1954).

[5] D. I. Riabchikov und V. F. Osipova, *Zhur. analit. Khim.*, **11**, 278 (1956).

[6] Z. Marczenko, *Chem. Analit.*, **4**, 263 (1956).

— Entfernung der Unreinheiten des Eisens in Form eines anionischen Komplexes aus der abfließenden Kupferlösung.

Für die Erzielung von Optimalkonzentrationen für den Ionenaustausch, wurde die ursprüngliche Rohlösung 10fach verdünnt; durch die Verdünnung steigt der pH-Wert der Lösung von 3 auf 6 an, wobei eine teilweise Fällung des Eisens stattfindet.

Der Eisengehalt der ursprünglichen Rohlösung kann weitgehend durch vorherige Oxydation des $Fe^{2+}$ zu $Fe^{3+}$ mittels Luft reduziert werden. Die verdünnte Lösung hat nach Abtrennung der Ausfällung von $Fe(OH)_3$ folgende Zusammensetzung:

*Tabelle 2*

**Zusammensetzung der verdünnten Lösung**

| Metallkonzentration, g/l | | | |
|---|---|---|---|
| Cu | Zn | Fe | Na |
| 3,6 | 3,0 | 0,2 | 7,2 |

Als für die Abtrennung der Metalle verwendeter Kationenaustauscher, wurde KASTEL C 100, ein schwach saurer Kationenaustauscher mit COOH-Gruppen, gebraucht.

Der Durchgang des Kationenaustauschers, in Form von Na-R, wurde mittels einer 10%igen NaCl-Lösung mit Zusatz von 0,05%igem NaOH durchgeführt, um den Dissoziationsgrad der Karboxylgruppen zu erhöhen.

Die Arbeiten wurden mit einer Harzmenge (Form Na-R) von 50 ml $\left(\text{Verhältnis } \frac{h}{d} = 29\right)$ durchgeführt, wobei die Durchgangsgeschwindigkeit durch die Säule 2 $cm^3$/min betrug. (*h* — Höhe und *d* — Durchmesser der Harzschicht).

Es wurden Fraktionen des Ausflusses von je 100 ml gesammelt, deren Gehalt an Natrium, Zink, Kupfer und Eisen in Abbildung 1 dargestellt wurden.

Das Karboxylharz in Form von Na-R hat eine größere Austauschleistung für Kupfer als für Zink, so daß am Anfang, trotz Retention beider Metalle, die neuen, in die Säule eingetretenen Mengen von $Cu^{2+}$-Ionen die Stelle der $Zn^{2+}$-Ionen einnehmen, indem dieselben sich in der Richtung des Säulenfußes verschieben. Das Eisen wird zusammen mit dem Kupfer auf dem Austauscher zurückgehalten.

Bei der Sättigung des Kationenaustauschers mit Kupfer und Eisen findet auch die Abtrennung derselben von dem sich am Ausfluß befindlichen Zink und Eisen statt.

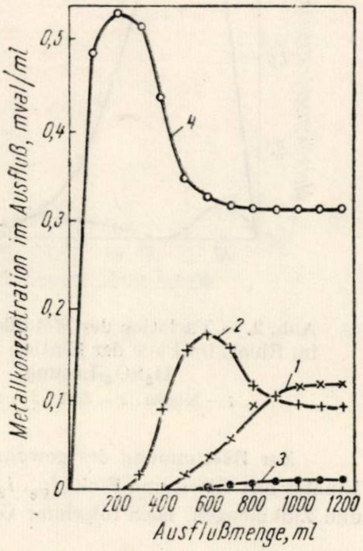


Abb. 1. — Varation der Metallkonzentration im Ausfluß.
*1* — Kupfer; *2* — Zink; *3* — Eisen; *4* — Natrium.

Die ersten 3 Fraktionen (300 ml) mit einem erhöhten Natriumgehalt (Tabelle 3) werden zur Regeneration des Kationenaustauschers verwendet. Aus den darauffolgenden Fraktionen (300 ml) mit einem erhöhten Natriumgehalt, sowie Kupfer und Eisenspuren, kann das Zink mittels Retention auf einer anderen Säule, mit einem Kationenaustauscher in Form von Na—R, abgetrennt werden. Die letzten Fraktionen werden zurückgeführt und mit der ursprünglichen Rohlösung zwecks Verdünnung vermischt (Tabelle 3).

*Tabelle 3*

**Die chemische Zusammensetzung des Ausflusses bei Sättigung des Kationenaustauschers**

| Lfd. Nr. | Ausfluß ml | Metallkonzentration, g/l | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Na | Zn | Cu | Fe |
| 1 | 300 | 11,84 | 0,46 | — | — |
| 2 | 300 | 8,51 | 4,53 | 0,54 | 0,025 |
| 3 | 400 | 7,19 | 3,78 | 2,91 | 0,173 |

Die Elution der Ionen $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ und $Fe^{3+}$ wurde mit 10%igen $H_2SO_4$- (Abb. 2) und HCl 3 n-Lösungen durchgeführt (Abb. 3). Obwohl die Literaturangaben die Möglichkeit einer Trennung des Kupfers vom Eisen mittels selektiver Elution mit der HCl 0,5 n-Lösung empfehlen, ist die Anwendung dieser Konzentration nicht zweckmäßig, da in diesem Falle zu stark verdünnte Lösungen erzielt werden.

Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 2–3 $cm^3$/min.

Es wurden Fraktionen von je 10 ml gesammelt, deren Zusammensetzung durch die Elutionskurven (Abb. 2 und 3) dargestellt wurden.

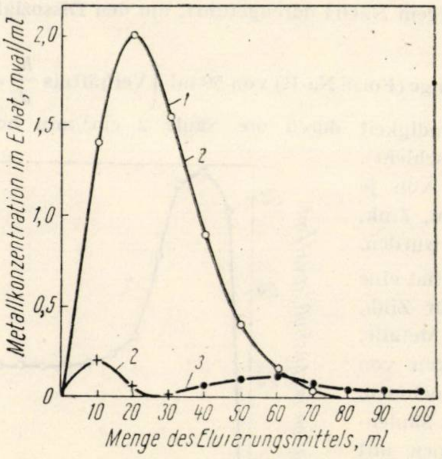


Abb. 2. — Variation der Metallkonzentration im Eluat, im Falle der Elution mit 10%iger $H_2SO_4$-Lösung.

*1* – Kupfer; *2* – Zink; *3* – Eisen.

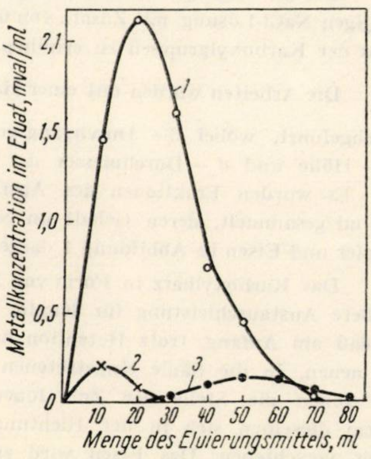


Abb. 3. — Variation der Metallkonzentration im Eluat, im Falle der Elution mit 3 n HCl-Lösung.

*1* – Kupfer; *2* – Zink; *3* – Eisen.

Zur Bestimmung des gewonnenen Kupfers ($\eta_{Cu}$) und des Verunreinigungsgrades des Eluates mit Eisen und Zink ($I_{Fe}$, $I_{Zn}$) wurden die bei der Elution desorbierten Kupfer-, Eisen- und Zinkmengen, nach folgender Gleichung 1 berechnet:

$$Y_{Me} = \sum_{0}^{V} c_{Me} \cdot \Delta V \qquad (1)$$

wobei:

$c_{Me}$ – die Konzentration des Metalles in jeder Eluatfraktion; mval/ml

$\Delta V$ – die Menge jeder Eluatfraktion; ml

Der Verunreinigungsgrad des Kupfers ist durch die Gleichung

$$I_{Me} = \frac{Y_{Me}}{Y_{Me} + Y_{Cu}} \cdot 100, \% \qquad (2)$$

ausgedrückt, wobei

$Y_{Me}$ = die bei der Elution desorbierte Eisen- oder Zinkmenge ; mval.

Die Kupferausbeute :

$$\eta_{Cu} = \frac{Y_{Cu}}{Y_{Cu,\,final}} \cdot 100, \% \qquad (3)$$

Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 4 und Abbildung 4 dargestellt.

*Tabelle 4*

**Variation der Metallkonzentration, des Verunreinigunsgrades und der Kupferausbeute in den Eluatfraktionen**

| Fraktion Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| V, ml | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $\Delta V$, ml | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $c_{Cu}, \frac{mval}{ml}$ | 1,41 | 1,98 | 1,54 | 0,89 | 0,43 | 0,16 | 0,05 | 0,01 | — | — |
| $c_{Zn}, \frac{mval}{ml}$ | 0,214 | 0,046 | 0,009 | — | — | — | — | — | — | — |
| $c_{Fe}, \frac{mval}{ml}$ | — | 0,005 | 0,02 | 0,07 | 0,104 | 0,13 | 0,081 | 0,065 | 0,054 | 0,033 |
| $Y_{Cu}$, mval | 14,1 | 33,9 | 49,3 | 58,2 | 62,5 | 64,1 | 64,6 | 64,7 | — | — |
| $Y_{Zn}$, mval | 2,14 | 2,6 | 2,69 | — | — | — | — | — | — | — |
| $Y_{Fe}$, mval | — | 0,05 | 0,25 | 0,95 | 1,99 | 3,29 | 4,1 | 4,75 | 5,29 | 5,62 |
| $I_{Fe}$, % | — | 0,15 | 0,51 | 1,61 | 3,09 | 4,88 | 5,97 | 6,84 | — | — |
| $I_{Zn}$, % | 13,18 | 7,12 | 5,18 | — | — | — | — | — | — | — |
| $\eta_{Cu}$, % | 21,8 | 52,5 | 76,2 | 90 | 96,6 | 99 | 98,8 | 100 | — | — |

Sowohl bei Elution mit 10%iger $H_2SO_4$-Lösung, als auch bei Elution mit HCl 3 n, werden in den ersten vier Fraktionen 90% von dem, auf dem Harz fixierten Kupfer zurückgewonnen, wobei Lösungen mit 1,45 val Cu/l Lösung (46 g Cu/l Lösung) bzw. 1,48 val Cu/l Lösung (47 g Cu/l Lösung) erzielt werden. Die Lösungen sind für eine nachfolgende Verarbeitung zur Erzielung von metallischem Kupfer hinreichend konzentriert.

Das in der Säule zurückgehaltene Zink wird bei der Sättigung des Kationenaustauschers in den ersten 2 Fraktionen eluiert ; die Elution des Eisens, angefangen mit der zweiten Fraktion (Spuren), wird nach der vollständigen Elution des Kupfers fortgesetzt.

In Abbildung 5 wird die Änderung des Verunreinigungsgrades des Kupfers mit Eisen und Zink, in Abhängigkeit von der gewonnenen Kupfermenge dargestellt ; bei einer Kupferausbeute von 90% Cu, ist der Verunreinigungsgrad mit Eisen sehr gering (unter 2%). Die auf diese Weise erzielte Kupferlösung hat einen weit höheren Reinheitsgrad als die aus Kupferzement gewonnenen Lösungen.

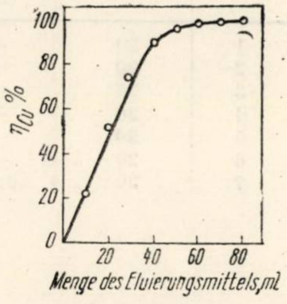


Abb. 4. — Variation der Kupferausbeute in Abhängigkeit vom Volumen des Elutionsmittels.

Der hohe Reinheitsgrad der Kupferlösung, der sich infolge der Elution des Kationenaustauschers mit einer 10%igen $H_2SO_4$ - Lösung ergibt, kann mittels Durchgang der $Fe^{2+}$ - und $Fe^{3+}$-Ionen in Form von komplexen, auf dem kationischen Harz nicht zurückgehaltenen Anionen erzielt werden.

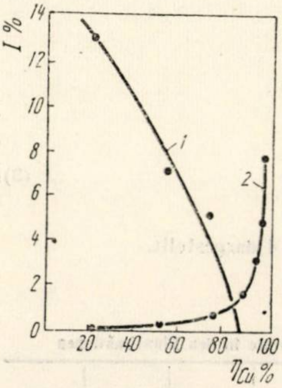


Abb. 5. — Variation des Verunreinigungsgrades des Eluats mit Zink und Eisen in Abhängigkeit von der Kupferausbeute.
$1 - I_{Zn} = f(\eta_{Cu})$; $2 - I_{Fe} = f(\eta_{Cu})$

Durch Hinzufügen von $NH_3$ und $Na_4P_2O_7$ zur Schwefellösung, welche die Ionen $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$ und $Fe^{3+}$ enthält, bilden Kupfer und Zink ammoniakalische Komplexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, welche auf dem kationischen Harz KASTEL C 100 in Form von Na-R zurückgehalten werden; das Eisen bildet die komplexen Anionen $[Fe_2(P_2O_7)_3]^{6-}$ und $[Fe_2(P_2O_7)_4]^{4-}$, welche in den Ausfluß gehen. Obwohl anfangs auf dem Kationenaustauscher beide ammoniakalischen Komplexe zurückgehalten werden $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, wird das Zink allmählich durch Kupfer ersetzt und geht in den Ausfluß. Die optimalen Bedingungen für die Bildung der Komplexe sind:

— 20%iger Ammoniakgehalt der Lösung

— das Verhältnis $Me : P_2O_7^{4-} = 1 : 4$.

Für die Retention der ammoniakalischen Komplexe wurden 40 ml Harz KASTEL C 100, Form Na-R, verwendet; die optimale Durchgangsgeschwindigkeit der Lösung durch die Säule beträgt 2—3 $cm^3/min$.

Nach Sättigung des Austauschers ist eine Reinigung mit Wasser zwecks Entfernung der Unreinheiten aus der, in den intergranulären Räumen des Harzes zurückgehaltenen Flüssigkeit erforderlich.

Die Elution des Kupfers kann quantitativ mit einer 10%igen $H_2SO_4$-Lösung oder mit HCl 3 n erzielt werden. Der Metallgehalt der Ausflußfraktionen welche bei der Sättigung und Elution des kationischen Harzes erzielt wurden, ist aus Tabelle 5 zu ersehen,

*Tabelle 5*

**Ergebnisse der fortgeschrittenen Reinigung der Kupferlösung**

| Fraktion Nr. | Fraktion Menge ml | Zusammensetzung der Ausflußfraktion bei Sättigung; mval/ml | | | Zusammensetzung der Ausflußfraktion bei Elution; mval/ml | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cu | Zn | Fe | Cu | Zn | Fe |
| 1 | 20 | — | — | Spuren | 0,215 | Spuren | — |
| 2 | 20 | — | — | 0,00065 | 0,54 | — | — |
| 3 | 20 | — | — | 0,0067 | 0,64 | — | — |
| 4 | 20 | — | — | 0,0068 | 0,56 | — | — |
| 5 | 20 | — | — | 0,00675 | 0,48 | — | — |
| 6 | 20 | — | 0,107 | 0,00675 | 0,37 | — | — |
| 7 | 20 | 0,152 | 0,025 | 0,0068 | — | — | — |

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Separierung der Nichteisenmetalle aus Lösungen, welche sich bei der Ablaugung der chlorierend gerösteten Schwefelkiesaschen ergeben, kann durch Anwendung von kationischen Harzen mit Karboxylgruppen, in Form von Na—R, erreicht werden.

Das in der Lösung, neben Kupfer und Zink, vorhandene Eisen, kann teilweise durch atmosphärische Oxydation und hydrolytische Fällung abgetrennt werden.

Aus dem, bei dem Durchgang der ursprünglichen Lösung erzielten Ausfluß (Verd. Faktor 1 :10) durch die Säule mit Kationenaustauschern, kann Natrium und Zink abgetrennt werden das, auf dem Kationenaustauscher zurückgehaltene Eisen, wird teilweise durch Elution vom Kupfer getrennt.

Durch die Verwendung der Ionenaustauscher mit Karboxylgruppen in Form Na-R, wird eine gute Trennung des Zinkes (welches in den Ausfluß geht) vom Kupfer und vom Eisen erzielt. Diese Trennung wird unter guten Bedingungen und, unabhängig von dem Kupfer- und Zinkgehalt der ursprünglichen Lösung, erreicht.

Bei Elution des Kationenaustauschers mit einer 10%igen $H_2SO_4$--Lösung oder mit HCl 3 n, werden hinreichend konzentrierte Kupferlösungen für die nachfolgende Verarbeitung zwecks Erzielung des metallischen Kupfers erreicht.

Der geringe Verunreinigungsgrad der Kupferlösung (mit Zink und Eisen), gestattet die Erlangung von metallischem Kupfer, welches rein genug ist, um in der Industrie verwendet zu werden, ohne nachträgliche Reinigung zu erfordern.

Zwecks Ausbeute von Kupfer mit einem hohen Reinheitsgrad, können die kupferreichen, bei der Elution mit einer 10%igen $H_2SO_4$-Lösung erzielten Fraktionen von Zink und Eisen gereinigt werden, indem das Eisen in den anionischen Komplex mit Natriumpyrophosphat (nicht auf dem Kationenaustauscher zurückgehalten) und das Kupfer und Zink in ammoniakalische Komplexverbindungen übergehen, welche auf dem betreffenden Kationenaustauscher zurückgehalten werden.

Falls Kupfer und Zink in Form von ammoniakalischen Komplexen vorliegen, wird eine scharfe Trennung des Kupfers vom Zink erzielt; bei der Elution des Kationenaustauschers, enthält der kupferreiche Ausfluß nur Zinkspuren.

Das in der Lösung, neben Kupfer und Zink, vorhandene Eisen, kann teilweise durch atmosphärische Oxydation und hydrolytische Fällung abgetrennt werden.

Aus dem, bei dem Durchgang der ursprünglichen Lösung erzielten Ausfluß (Verh. Filter 1 : 10) durch die Säule mit Kationenaustauscher, kann Natrium und Zink abgetrennt werden, das, auf dem Kationenaustauscher zurückgehaltene Eisen, wird teilweise durch Eluieren vom Kupfer entfernt.

Durch die Verwendung des Ionenaustauscher mit Karboxylgruppen in Form Na-K, wird eine gute Trennung des Zinkes (welches in dem Ausfluß geht) vom Kupfer und vom Eisen erzielt. Diese Trennung wird unter guten Bedingungen sind, unabhängig von dem Kupfer- und Zinkgehalt der ursprünglichen Lösung erzielt.

Bei Eluieren des Kationenaustauschers mit einer 10%igen $H_2SO_4$-Lösung oder mit HCl 3 n, werden hinreichend konzentrierte Kupferlösungen für die nachfolgende Verarbeitung zwecks Erzielung des metallischen Kupfers erreicht.

Der geringe Verunreinigungsgrad der Kupferlösung (mit Zink und Eisen), gestattet die Erhaltung von metallischem Kupfer, welches rein genug ist, um in der Industrie verwendet zu werden, ohne nachträgliche Reinigung zu erfordern.

Zwecks Ausbeute von Kupfer mit einem hohen Reinheitsgrad, können die Kupferreichen, bei der Elution mit einer 10%igen $H_2SO_4$-Lösung erzielten Fraktionen von Zink und Eisen gereinigt werden, indem das Eisen in den anionischen Komplex mit Natriumpyrophosphat (nicht auf dem Kationenaustauscher zurückgehalten) und das Kupfer und Zink in ammoniakalische Komplexverbindungen übergeben, welche auf dem betreffenden Kationenaustauscher zurückgehalten werden.

Falls Kupfer und Zink in Form von ammoniakalischen Komplexen vorliegen, wird eine scharfe Trennung des Kupfers vom Zink erzielt; bei der Elution des Kationenaustauschers, enthält der kupferreiche Ausfluß nur Zinkspuren.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 89–93 (1968)

# ЭКСТРАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ТРИБУТИЛФОСФАТА

С. ТЭТАРУ и Г. ФИЛИП

Секция технологических исследований по редким металлам
Министерства горнорудной промышленности
Бухарест–Мэгуреле

*Получена 17 марта 1967 г.*

В статье представляются результаты исследований по экстракции лантана, прозеодима, неодима, самария, гадолиния, европия и диспозия при помощи трибутилфосфата (ТБФ) из азотнокислых сред. Было установлено, что коэффициенты распределения металлов растут одновременно с концентрацией ТБФ в керосине и с порядковым номером элемента. Концентрация азотнокислых ионов в рафинате также влияет на распределение элементов между органической и неорганической фазами, в то время как концентрация данного металла в рафинате не имеет практического влияния на коэффициент распределения, в принятых условиях работы.

Разделение элементов 3-й группы периодической системы Менделеева, имеющих порядковые номера от 57 до 71, известных под наименованием редкоземельные элементы, связано с некоторыми затруднениями из-за сильного сходства между физическими и химическими свойствами этих элементов и их соединений. Наличие лишь относительно больших запасов минерального сырья, содержащего редкоземельные элементы, и постоянно растущий спрос на них, привело к необходимости разработки ряда методов для получения этих металлов[1]. Жидкостная экстракция оказалась эффективным способом для получения и разделения различных металлов, и в последнее время ведутся исследования для внедрения этого метода и в технологию получения и разделения редкоземельных элементов. Первые работы в этой области появились относительно недавно.[1–3] Большинство ранее проведенных работ изучали лишь растворимость редкоземельных элементов в алкоголях, кетонах и эфирах.[4–6] Более широкие исследования развернулись в результате развития ядерной промышленности, поскольку редкоземельные металлы, имеющие вообще очень высокие сечения захвата нейтронов, составляют самые нежелательные примеси ядерного горючего. Эти же элементы (цериевая подгруппа) встречаются в облученном горючем ядерных реакторов. Хотя полученные до сих пор результаты не позволяют жидкостной экстракции редкоземельных элементов конкурировать с известными, более старыми способами их разделения дробной кристаллизацией или ионообменом, этот метод считается одним из наиболее перспективных и детально изучается различными исследователями.

---

[1] W. Fischer, W. Dietz и O. Übermann, *Naturwiss.*, **25**, 348 (1937).
[2] D. B. Appleton и P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2029 (1941).
[3] W. Fischer, W. Dietz и O. Übermann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 146 (1942).
[4] W. Fischer, *Angew. Chem.*, **55**, 236 (1942).
[5] D. W. Appleton и P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3251 (1941).
[6] W. Fischer, W. Harre, W. Freese и K. Hackstein, *Angew. Chem.*, **66**, 165 (1954)

Экстракционный способ разделения редкоземельных металлов основывается на способности этих элементов переходить в той или иной мере в органическую фазу системы при контакте рафината с растворителем. Согласно полученным до сих пор результатам, одновременно с ростом атомных номеров РЗЭ коэффициенты распределения растут или проходят через максимум.[7-11]

В данной работе исследуется изменение коэффициентов распределения четных РЗЭ, используя в качестве растворителя ТБФ в керосине. Нужно отметить, что описанные до настоящего времени в литературе результаты относятся в большинстве случаев к нечетным элементам, в то время как данных по экстракции четных РЗЭ почти нет. Большинство существующих работ по этому вопросу принадлежит Пеппарду и сотрудникам,[12-15] а также и другим исследователям.[16-18]

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракция ГЗЭ с ТБФ изучалась контактированием в разделительной воронке объемом в 200 мл азотнокислого раствора данного элемента с равным объемом экстрагента. Во всех опытах продолжительность перемешивания составляла 10 минут и продолжительность отстаивания — 5 минут. После расслаивания фазы разделялись, в водной фазе определяли остаточную концентрацию данного металла титрованием 0,01 М раствором комплексона III в присутствии 0,01 % раствора арсеназо. Содержание элемента в органической фазе определяли по разности.

Применяемые соли РЗЭ имели чистоту х.ч. за исключением лантана и диспрозия которые имели чистоту ч.д.а. Они растворялись в азотной кислоте ч.д.а. до получения нужных концентраций.

---

[7] Сборник «Металлургия цветных и редких металлов», ВИНИТИ, Москва, 1959, стр. 29.

[8] А. Н. Зеликман, «Металлургия редкоземельных элементов урана и тория», Металлургиздат, Москва, 1960, стр. 196—224.

[9] И. Н. Плаксин и С. А. Тэтару, «Гидрометаллургия с применением ионитов», Металлургия, Москва, 1964, стр. 210—226.

[10] «Редкоземельные элементы», Изд. «Наука», Москва, 1963.

[11] S. Tătaru и Gh. Filip, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 733 (1966).

[12] D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray и G. W. Mason, *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953).

[13] D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier и W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 334 (1957).

[14] D. F. Peppard, G. W. Mason и S. W. Moline, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 141 (1957).

[15] D. F. Peppard, S. W. Moline и G. W. Mason, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 344 (1957).

[16] J. Bochinski, M. Smutz и F. H. Spedding, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 157 (1958).

[17] T. Ishimori, K. Watanabe и T. Fujino, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, **3**, 19 (1961).

[18] T. Ishimori, K. Komura, E. Nakamura, K. Tsukuechi и T. Osakabe, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, **5**, 89 (1963).

Применяемый ТБФ очищался по ранее описанной методике[11] и разбавлялся в различных пропорциях с керосином. Плотности полученных таким образом растворителей были следующими:

смесь с 20 % ТБФ и 80 % керосина, $п_{22°C} = 0{,}848$
,, ,, 30 % ,, ,, 70 % ,, $п_{22°C} = 0{,}860$
,, ,, 40 % ,, ,, 60 % ,, $п_{22°C} = 0{,}875$
,, ,, 50 % ,, ,, 50 % ,, $п_{22°C} = 0{,}895$
,, ,, 60 % ,, ,, 40 % ,, $п_{22°C} = 0{,}911$
,, ,, 80 % ,, ,, 20 % ,, $п_{22°C} = 0{,}942$
100 % ,, ,, ,, $п_{22°C} = 0{,}973$

Коэффициент распределения каждого элемента выразили отношением концентраций данного металла в органической и водной фазах при равновесии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Целью проведенных экспериментов было определить распределение редкоземельных элементов между органической и водной фазами в зависимости от концентрации ТБФ в органической фазе и от концентраций азотной кислоты и исследуемого РЗЭ в рафинате.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента распределения РЗЭ от концентрации ТБФ в органической фазе. Как можно заметить из графика, одновременно с ростом концентрации ТБФ в водной фазе коэффициент распределения растет для каждого РЗЭ. В этих же условиях коэффициент распределения растет одновременно с порядковым номером элемента и именно он растет быстрее до элемента

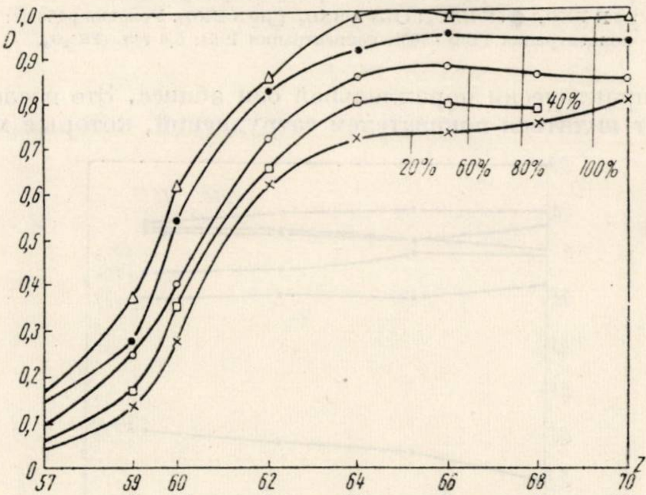


Рис. 1. — Зависимость коэффициента распределения редкоземельных элементов от концентрации ТБФ в смеси.
× 20% ТБФ; □ 40%ТБФ; ○ 60%ТБФ; ● 80%ТБФ; Δ 100%ТБФ.
Условия работы: концентрация $HNO_3$ –2,5 М, концентрация РЗЭ 0,6 г/л $(TR)_2O_3$.

с атомным номером 64, после чего разности между значениями коэффициентов распределения становятся небольшими и кривая $D = f(Z)$

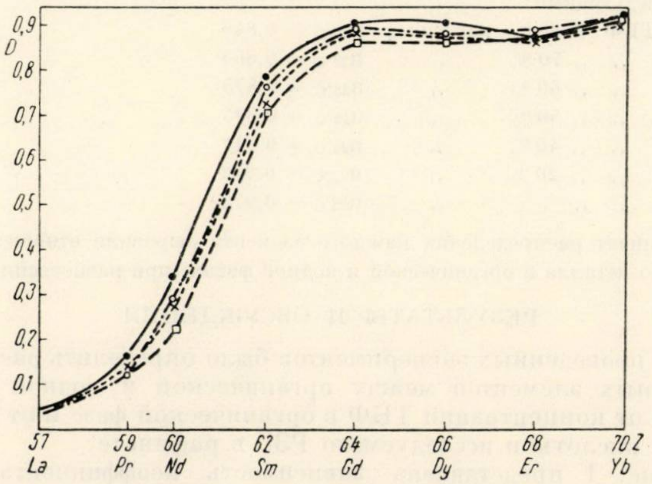


Рис. 2. — Влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию РЗЭ трибутилфосфатом.

× 2,5 N $HNO_3$; ● 5N $HNO_3$; ○ 7,5 N $HNO_3$; □ 10 N $HNO_3$. Условия работы: концентрация ТБФ – 30%. концентрация РЗЭ: 0,6 г/л $(TR)_2O_3$.

становится практически параллельной оси абсцисс. Это последнее положение может являться показателем затруднений, которые могут встре-

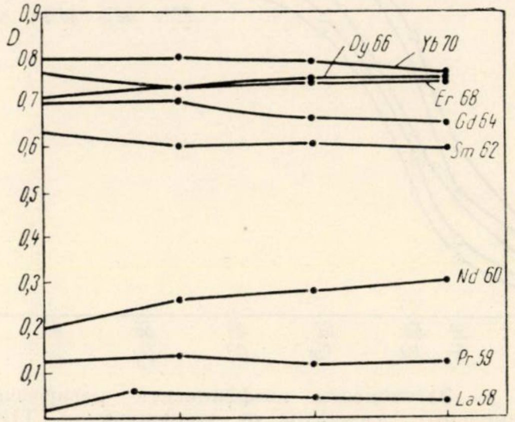


Рис. 3. — Экстракция редкоземельных элементов трибутилфосфатом в зависимости от их концентрации.

Условия работы: 30% ТБФ; 2,5 М $HNO_3$.

чаться при попытках разделения тяжелых РЗЭ при помощи ТБФ независимо от концентрации последнего.

Изгиб кривой $D = f(Z)$ при переходе от гадолиния к остальным элементам можно объяснить своеобразием электронной структуры этого металла, имеющего 7 электронов на слое $4f$.

На рис. 2 изображено влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию РЗЭ. Как можно заметить, увеличение концентрации азотной кислоты в рафинате до 5 М способствует переходу РЗЭ в органическую фазу. Это явление можно объяснить, как это отмечалось и ранее, [11] тем, что увеличение концентрации кислоты подавляет диссоциацию азотнокислых солей РЗЭ и они будут переходить легче в органическую фазу. Возможно также образование недиссоциированного комплексного соединения типа $H_3[TR(NO_3)_6]$, легко переходящего в органическую фазу.

Влияние концентрации данного РЗЭ на его экстрагируемость трибутилфосфатом графически представлено на рис. 3. Можно заметить, что в исследуемых областях концентраций РЗЭ они не имеют определенного влияния на коэффициенты распределения. Имея в виду взаимную зависимость параметров, определяющих значение коэффициента распределения, на основании полученных результатов, не следует делать односторонних выводов, однако можно заметить, что абсолютные разности между коэффициентами распределения различных элементов достаточно велики, чтобы наметить практическую возможность их разделения при помощи ТБФ. Как и в предыдущих случаях, в случае изучения влияния концентрации РЗЭ на коэффициенты распределения, значения последних растут одновременно с порядковыми номерами.

## ВЫВОДЫ

Изученные редкоземельные элементы хорошо экстрагируются трибутилфосфатом из азотнокислых сред, и значения полученных коэффициентов распределения позволяют наметить практический способ их разделения.

Коэффициенты распределения РЗЭ между органической и водной фазами растут одновременно с концентрацией ТБФ в органической фазе. Оптимальная концентрация азотной кислоты в рафинате оказалась равной 5—7,5 N, когда получаются максимальные значения коэффициентов распределения для всех элементов. Концентрация РЗЭ в рафинате не имеет определенного влияния на коэффициенты распределения в области изученных концентраций.

Для случая 9 изученных РЗЭ коэффициенты распределения между органической и водной фазами растут одновременно с атомным номером элементов. Рост коэффициентов более явен до элемента с $Z = 64$ (гадолиний), после чего разности между коэффициентами распределения уменьшаются. В некоторых случаях кривые $D = f(Z)$ ломаются у элемента гадолиния, вероятно, вследствие своеобразной электронной структуры этого элемента.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 89–93 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 95–103 (1968)

# VANADATES. XIII

## REACTIONS BETWEEN VANADIUM PENTOXIDE AND POTASSIUM VANADATE

ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI and C. LITEANU

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Cluj, str. Donath, 59–65

*Received April 10, 1967*

The compounds which are formed by heating up to 800° in the mixtures of $V_2O_5$ and $KVO_3$ at various molar ratios were identified by means of IR spectra and X-ray powder diffraction patterns. Thermogravimetric and thermodifferential analyses of the mixtures were also carried out. As final products, compounds with the following K/V ratios were obtained: $K/V = 1:6$ (the known reduced compound, the "bronze" which may also be formulated as $K_2(V^{4+}O)_2V_{10}O_{28}$), $K/V = 1:4$ (or $1:4.35$ corresponding to $K_3(VO_2)_3V_{10}O_{28}$) and $K/V = 1:1.66$ ($K_6V_{10}O_{28}$). In the reactions between the mixtures with K/V ratios from 1:10 to 1:2 the compound with K/V ratio 1:3 (known as $K_2V_6O_{16}$, but which may also be formulated as $K_4(VO_2)_2V_{10}O_{28}$) appears as intermediate product; its formation is accompanied by a pronounced exothermic effect at 380°. This compound melts incongruently at 520°.

Using thermal analysis in the investigations of high temperature equilibria between $V_2O_5$ and $K_2O$ in the concentration range 0–50 mol% $K_2O$, the compounds $K_2O.4V_2O_5$,[1-5] $2K_2O.5V_2O_5$[1,5] and $K_3V_5O_{14}$[3] have been found.

The formation of reduced products — "bronzes" — in this region of the $V_2O_5-K_2O$ system was also specified: $K_2O.V_2O_4.5V_2O_5$,[1-3,6] $K_2O.V_2O_4.8V_2O_5$,[5] $K_2O.V_2O_4.11V_2O_5$.[3]

The purpose of the present work is to elucidate the uncertainty concerning the composition of the polyvanadates formed in the reactions between $V_2O_5$ and $KVO_3$ and to explain the exothermic effect observed[1] on the heating curves.

---

[1] V. D. Illarionov, R. P. Ozerov and E. V. Kildyseva, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 777 (1956).

[2] F. Holzberg, A. Reisman, M. Berry and M. Berkenblit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1536 (1956).

[3] A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 279 (1961).

[4] M. P. Glazurin and A. A. Fotiev, *Kristallografiya*, **9**, 506 (1964).

[5] S. Tezuro, K. Akio and H. Tomoharu, *Ref. Zhur. Khim.*, **10 B**, 736 (1965).

[6] G. Canneri, *Gazz. chim. Ital.*, **58**, 6 (1928).

The thermogravimetric curves (fig. 1) as well as the chemical analysis data (table 1) of the final products indicate the formation of the largest amount of a reduced compound in the mixture with K/V ratio of 1 : 6, both on heating at 480 – 550° and on cooling at 550 – 400°.

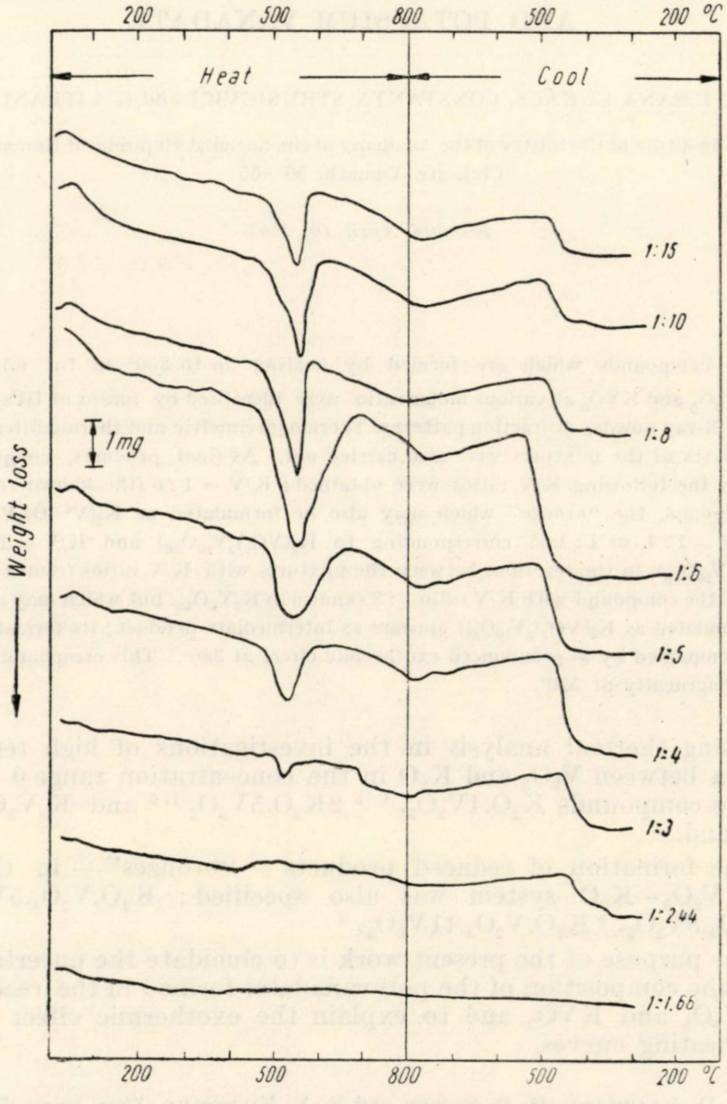


Fig. 1. — Thermogravimetric analysis of the mixtures.

The X-ray Debye-Scherrer powder patterns of the final products (fig. 2) indicate three different compounds at K/V ratio of about 1 : 6 (I), 1 : 4 (II) and 1 : 1.66 (III).

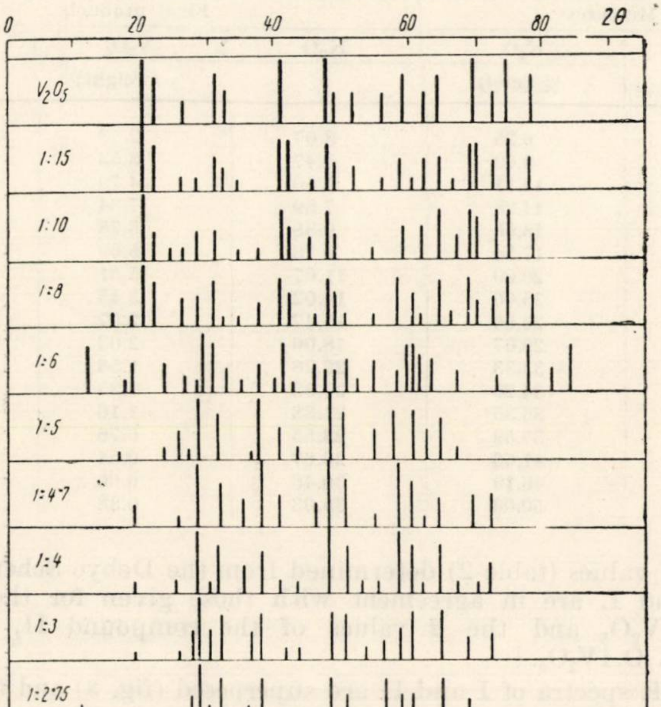


Fig. 2. — X-ray powder patterns of final products.

*Table 1*

**Chemical analysis data**

| Mixtures | | Final products | | |
|---|---|---|---|---|
| V/K | $K_2O$ | $K_2O$ | $V_2O_4$ | $V_2O_5$ |
| | % (mol) | % (weight) | | |
| 15.00 | 6.25 | 3.07 | 2.53 | 93.54 |
| 10.00 | 9.09 | 4.47 | 3.53 | 91.14 |
| 8.00 | 11.11 | 5.50 | 4.79 | 89.54 |
| 6.00 | 14.28 | 7.59 | 7.34 | 84.49 |
| 5.00 | 16.66 | 9.38 | 5.38 | 84.74 |
| 4.70 | 17.54 | 9.78 | 5.69 | 82.73 |
| 4.00 | 20.00 | 11.07 | 5.51 | 83.50 |
| 3.00 | 25.00 | 14.02 | 3.45 | 81.94 |
| 2.75 | 26.66 | 15.47 | 2.97 | 80.62 |
| 2.44 | 29.07 | 18.06 | 2.03 | 80.03 |
| 2.00 | 33.33 | 20.26 | 1.56 | 77.28 |
| 1.92 | 34.20 | 20.93 | 1.35 | 76.99 |
| 1.75 | 36.35 | 21.88 | 1.16 | 76.08 |
| 1.66 | 37.59 | 23.55 | 0.76 | 75.45 |
| 1.40 | 41.66 | 26.67 | 0.54 | 72.59 |
| 1.16 | 46.19 | 30.46 | 0.60 | 69.23 |
| 1.00 | 50.00 | 35.03 | 0.38 | 65.21 |

The *d* values (table 2) determined from the Debye-Scherrer pattern of compound I, are in agreement with those given for the "bronze" $K_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ and the *d* values of the compound II, with those given for $K_2O.4V_2O_5$. [1]

The IR spectra of I and II are superposed (fig. 3) and therefore no distinction can be made between them.

Attempts to synthesize the compound II from aqueous solution as described in [7] were made. The obtained compound (II aq.) with K/V ratio of 1 : 4, either dehydrated at 200° or heated at 300°, 410° and 480° gives different X-ray and IR spectra as compared to II. Only after melting at 520°C the product is transformed into II (figs. 4 and 5). It may be assumed that the product $K_3H(VO_2)_2V_{10}O_{28}$ with K/V ratio of 1 : 4 is separated from aqueous solutions, whereas, in melts $K_3(VO_2)_3V_{10}O_{28}$ with K/V ratio of 1 : 4.35 is formed.

The X-ray and IR spectra of III (table 2, fig. 6) are identical with those of the decavanadate $K_6V_{10}O_{28}$ (III aq.), obtained from aqueous solution and dehydrated at 200°. These data confirm the formation of the compound with K/V ratio of 3 : 5 [3] and not of that with 2 : 5 ratio. [1]

On the DTA curves (fig. 7) the exothermic effect at 380° appears to have in fact the greatest value for the mixture with K/V ratio of 1 : 4 [1] or 1 :5. However the Debye-Scherrer and IR spectra of the products obtained at 410° (figs. 8 and 9), in all the reaction mixtures which display this effect, are identical with those (table 2, fig. 10) of the compound IV aq. with K/V ratio of 1 : 3, known as $K_2V_6O_{16}$, [8,9] obtained from aqueous solu-

---

[7] A. B. Bekturov, A. K. Iliasova and R. A. Gecsina, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 2134 (1962).

[8] S. Block, *Nature*, **186**, 540 (1960).

[9] L. D. Frederichson Jr. and D. M. Hausen, *Analyt. Chem.*, **35**, 818 (1963).

*Table 2*

**Interplanar spacing values**

| I (1 : 6) | | II (1 : 4) | | III (1 : 1.66) | | IV (1 : 3) | | IV aq. ($K_2V_6O_{16}$) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| final products | | | | | | at 410°C | | | |
| I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| s | 7.28 | | | | | m | 7.61 | vs | 7.51 |
| w | 5.02 | | | s | 5.00 | m | 5.60 | s | 5.79 |
| m | 4.75 | w | 4.70 | | | w | 4.40 | w | 4.80 |
| | | | | w | 4.14 | | | | |
| m | 3.83 | | | w | 3.74 | w | 3.79 | | |
| | | w | 3.59 | | | m | 3.44 | s | 3.45 |
| w | 3.37 | | | vs | 3.26 | vs | 3.20 | vs | 3.19 |
| w | 3.16 | vs | 3.17 | | | | | | |
| vs | 3.06 | w | 2.97 | s | 2.99 | w | 3.00 | m | 3.01 |
| s | 2.92 | | | | | | | | |
| | | s | 2.85 | s | 2.83 | s | 2.84 | s | 2.83 |
| m | 2.77 | | | | | | | | |
| w | 2.51 | m | 2.54 | vs | 2.50 | m | 2.46 | w | 2.46 |
| m | 2.37 | s | 2.36 | | | | | | |
| | | | | | | w | 2.35 | w | 2.35 |
| w | 2.25 | w | 2.21 | | | m | 2.20 | m | 2.20 |
| s | 2.17 | | | m | 2.15 | w | 2.12 | w | 2.10 |
| w | 2.11 | w | 2.08 | m | 2.08 | | | | |
| m | 1.97 | | | | | s | 1.99 | s | 1.99 |
| m | 1.92 | vs | 1.91 | w | 1.91 | | | | |
| m | 1.86 | | | s | 1.87 | w | 1.88 | w | 1.85 |
| m | 1.81 | s | 1.82 | m | 1.76 | w | 1.83 | w | 1.80 |
| w | 1.75 | w | 1.74 | w | 1.71 | w | 1.70 | | |
| m | 1.67 | w | 1.66 | | | m | 1.68 | m | 1.69 |
| | | | | s | 1.63 | m | 1.63 | | |
| m | 1.58 | s | 1.58 | w | 1.59 | m | 1.61 | | |
| s | 1.55 | | | vs | 1.55 | m | 1.56 | s | 1.56 |
| s | 1.53 | vs | 1.53 | | | m | 1.53 | m | 1.53 |
| | | | | m | 1.52 | | | w | 1.50 |
| m | 1.49 | w | 1.50 | | | m | 1.48 | w | 1.49 |
| m | 1.47 | | | | | m | 1.47 | | |
| | | s | 1.44 | s | 1.44 | | | | |
| | | | | m | 1.42 | m | 1.42 | s | 1.42 |
| m | 1.40 | w | 1.40 | | | m | 1.39 | m | 1.40 |
| | | w | 1.35 | s | 1.37 | | | w | 1.35 |
| | | | | | | | | w | 1.32 |
| | | w | 1.32 | | | | | | |
| w | 1.30 | | | w | 1.30 | | | | |
| | | | | w | 1.29 | | | | |
| | | | | m | 1.25 | | | | |
| s | 1.23 | | | m | 1.23 | | | | |
| | | | | m | 1.20 | | | | |
| m | 1.19 | | | | | | | | |
| | | | | s | 1.17 | | | | |
| s | 1.15 | | | s | 1.14 | | | | |
| | | | | m | 1.12 | | | | |

s – strong; vs – very strong; m – medium; w – weak.

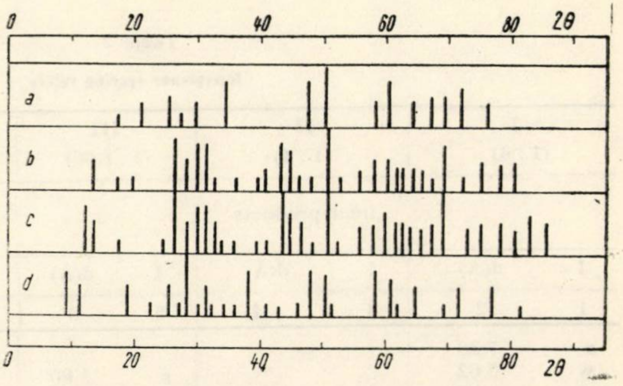


Fig. 4. — X-ray powder patterns of II aq.
*a* — 300°C; *b* — 410°C; *c* — 480°C; *d* — 520°C (melted).

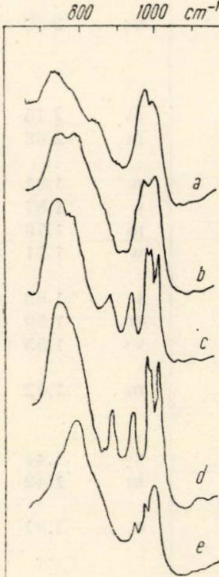


Fig. 5. — IR-absorption spectra of II aq.
*a* – 200°C; *b* – 300°C; *c* – 410°C; *d* – 480°C; *e* – 520°C (melted).

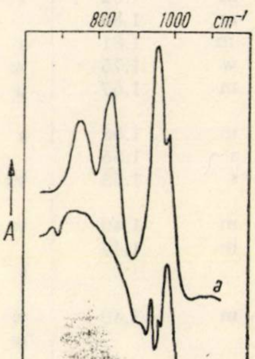
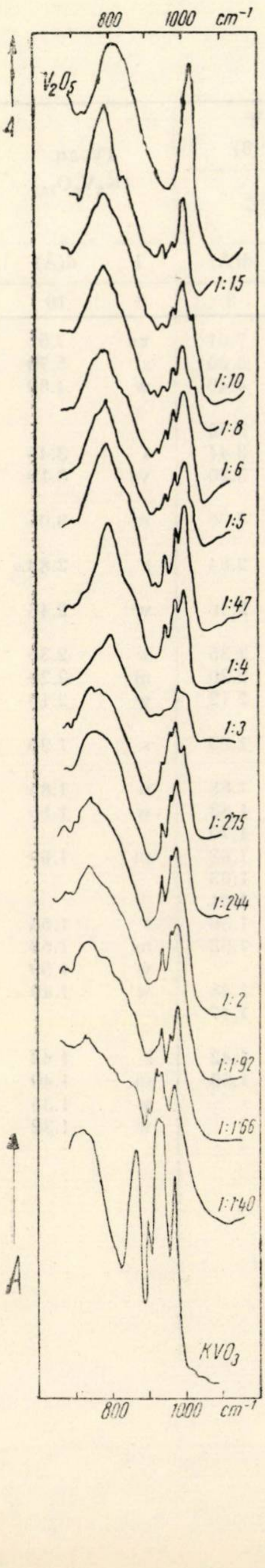


Fig. 6. — IR-absorption spectra of III aq.
*a* – 25°C; *b* – 200°C.



← Fig. 3. — IR-absorption spectra of final products.

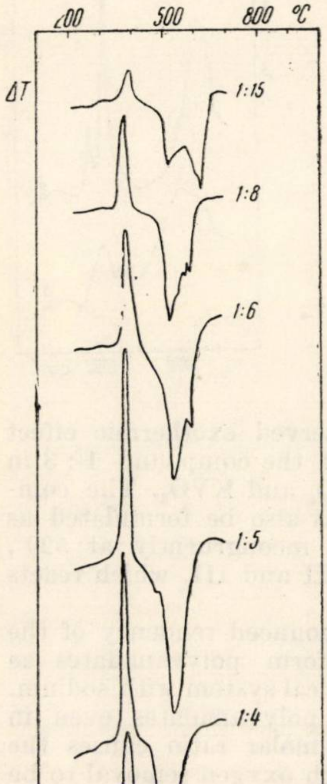
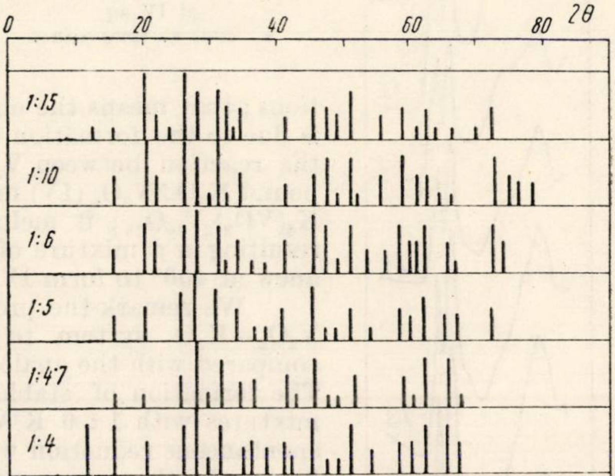
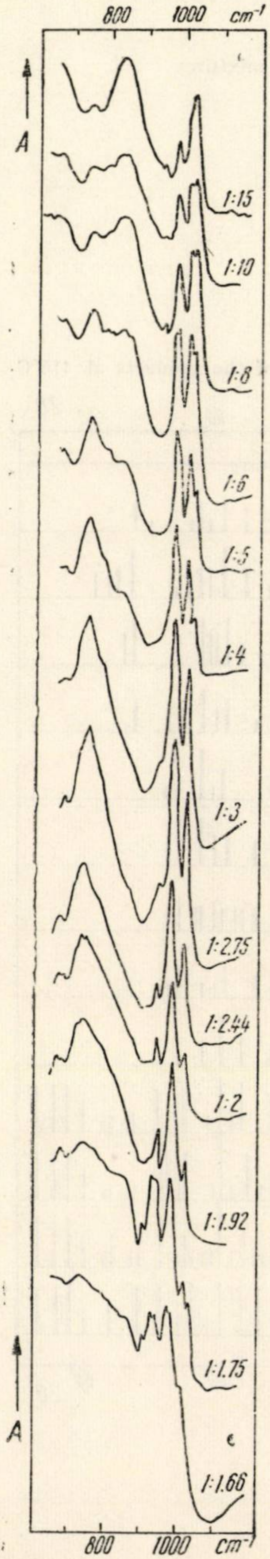


Fig. 7. — DTA — patterns of the mixtures.

Fig. 8. — X-ray powder patterns of the products at 410°C.





← Fig. 9. — IR-absorption spectra of the products at 410°C.

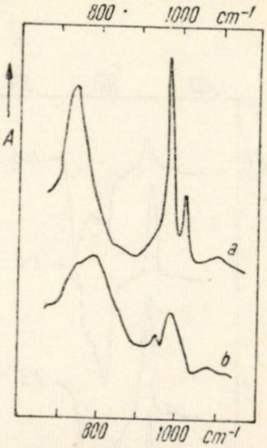


Fig. 10. — IR-absorption spectra → of IV aq.
*a* – 25°C ; *b* – 530°C (melted).

tions ; that means the observed exothermic effect is due to the formation of the compound 1 : 3 in the reaction between $V_2O_5$ and $KVO_3$. The compound $K_2O.3V_2O_5$ (IV) may also be formulated as $K_4(VO_2)_2V_{10}O_{28}$ ; it melts incongruently at 520°, resulting in a mixture of II and III, which reacts anew at 400° to form IV.

We remark the pronounced tendency of the $V_2O_5-K_2O$ system to form polyvanadates as compared with the analogical system with sodium. The formation of stable polyvanadates even in mixtures with 1 : 6 K/V molar ratio causes the spontaneous reduction with oxygen removal to be hindered ; the compound $K_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ is obtained under these conditions only with an yield below 40%.[10]

## EXPERIMENTAL

*Reagents* : $V_2O_5$, analytical grade ; after melting contains also 1.93% $V_2O_4$.

$KVO_3$, prepared starting with $K_2CO_3$ and $NH_4VO_3$ solutions, mixed in stoechiometrical ratios ; contains after melting 0.38% $V_2O_4$.

*Final products* were obtained by heating the mixtures (with 5–8°/min) up to 800°C and by cooling (with the same rate) to room temperature.

*$K_2O.4V_2O_5.3.5H_2O$ (II aq.)* was prepared by adding 40 ml 1 N HCl solution to a solution containing 6,9 g $KVO_3$ in 100 ml $H_2O$ (pH = 2.3) ; the formed precipitate was filtered after 20 days.[7] Calculated (for dehydrated compound) : 88.56 $V_2O_5$ ; 11.44 $K_2O$ %

Found : 88.05 $V_2O_5$ ; 11.40 $K_2O$%

*$K_6V_{10}O_{28}.6.5H_2O$ (III aq.)*, precipitated by ethanol from aqueous solution of $KVO_3$ adjusted to pH 6–5 with acetic acid.

---

[10] I. Lukács, C. Strusievici and C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 953 (1966).

$K_2V_6O_{16}$ (*IV aq.*) was precipitated from a solution which contains 7.6 g $KVO_3$ and 2.5 ml $CH_3COOH$ (96%) in 250 ml $H_2O$ (pH = 4.8) by heating at 50° two days.

Calculated : 85.31 $V_2O_5$ ; 14.69 $K_2O$ %

Found : 85.48 $V_2O_5$ ; 14.24 $K_2O$%

*The X-ray photographs* were recorded with a 57.5 mm diameter camera, using nickel filtered copper radiation at 50 kV, 10 ma, exposures of the order of 5 hours. The data were corrected by using the formula

$\theta = \theta_i - 1.4\ r\ (1 - \sin^2\theta_i)$, $r$ being the radius of the specimen rod.

*The infrared spectra* were carried out in nujol mulls on a Zeiss-Jena UR—10 spectrometer.

The apparatus employed for differential thermal analysis (*DTA*) and thermogravimetric measurements (*TG*) was earlier described.[11] The samples for *TG* were about 0.7 g, weighing accuracy ±0.3 mg.

---

[11] I. Lukács, C. Strusievici and C. Liteanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 171 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 105−108 (1968)

# VERHALTEN DER SCHWERMETALLKATIONEN GEGENÜBER 1-ACYL-4-ARYLTHIOSEMICARBAZID. I

## PHOTOKOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES KOBALTS MITTELS 1-BENZOYL-4-PHENYLTHIOSEMICARBAZID*

RODICA CRĂCIUNEANU und EUGENIA FLOREAN

Vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Cluj, str. Pasteur, 6

*Eingegangen am 15. November 1966*

In vorliegender Arbeit wird die Reaktion des $Co^{II}$ mit 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid untersucht, mit welchem es in äthanolischem Medium und im pH-Bereich 8,5−10 eine Verbindung von roter Farbe bildet. Das Verhältnis zwischen $Co^{II}$ und diesem Reagens, das durch die Methode der äquimolekularen Reihen von Job ermittelt wurde, beträgt 1 : 2. Die Stabilitätskonstante dieser Verbindung ist $K = 4{,}86.10^{-8}$. Der Mittelwert des molaren Extinktionskoeffizienten beträgt $1{,}23.10^4$ l/mol.cm. Als praktische Anwendung dieser Forschungen, wird die kolorimetrische Bestimmung des Kobalts mit diesem Reagens vorgeschlagen. Diese Methode gestattet die Bestimmung von 1,3 ppm $Co^{II}$.

Wegen ihrer chemischen und biologischen Bedeutung bilden die organischen Substanzen, die in ihrem Molekül Schwefel enthalten, den Gegenstand zahlreicher Forschungen. Zwecks Fortsetzung dieser Forschungen studierten wir zwei Gruppen von Substanzen, *A*, *B*, in Stellung 1 mit einem Arylrest substituierte Abkömmlinge der Thiosemicarbazide. Wir verfolgten die Eigenschaften der Thiongruppe sowohl in Abhängigkeit von elektrophilen Substituenten in Stellung 1, als auch vom Reaktionsmedium:

$$\underset{A}{R'{-}NH{-}CS{-}NH{-}NH{-}CS{-}NH{-}R} \qquad \underset{B}{Ar{-}CO{-}NH{-}NH{-}CS{-}NH{-}R}$$

Durch diese Forschungen beabsichtigte man einerseits die Reaktionsbedingungen mit den Schwermetallkationen, sowie die Art der entstehenden Verbindungen festzusetzen und andererseits ihre analytischen Verwertungsmöglichkeiten zu bestimmen. [1−8]

---

* Vorliegende Arbeit wurde bei der dritten Landeskonferenz für Chemie, Timişoara, 27.−30. Juni 1966 mitgeteilt.

[1] E. Popper, N. Ariton und R. Crăciuneanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **7**, 85 (1956).

[2] E. Popper, R. Crăciuneanu und N. Ariton, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **4**, 216 (1958).

[3] E. Popper, N. Ariton, R. Crăciuneanu und L. Proinov, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **9**, 594 (1957).

[4] E. Popper, L. Proinov und R. Crăciuneanu, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **9**, 537 (1961).

[5] E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **6**, 300 (1958).

[6] E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **11**, 714 (1957).

[7] E. Popper, L. Popa, L. Proinov, L. Roman und R. Crăciuneanu, *Z. analyt. Chem.*, **184**, 185 (1961).

[8] E. Popper, L. Popa, L. Proinov, L. Roman, R. Crăciuneanu und V. Junie, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 397 (1961).

Aus den Isothiocyanaten erhält man die Verbindungen der Gruppe *A* durch Hinzufügen von 4-R-Thiosemicarbaziden, während man die Verbindungen der Gruppe *B* durch Hinzufügen der Hydrazide erhält. [9-11]

$$\mathrm{R''{-}NH{-}NH_2 + SCN{-}R} \qquad \begin{array}{ll} \mathrm{R''{=}R'{-}NH{-}CS{-}} & (A) \\ \mathrm{Ar{-}CO{-}} & (B) \end{array}$$

Diese Substanzen reagieren unter zwei Formen und stellen die Erscheinung der thion-thiolischen Tautomerie dar :

$$\mathrm{{-}NH{-}\underset{|}{C}{=}S \rightleftarrows {-}N{=}\underset{|}{C}{-}SH}$$

welche die Entstehung einiger Verbindungen mit den Kationen der Schwermetalle erklärt.

In den gegenwärtigen Forschungen studierten wir die Verbindungen aus der Gruppe *B* und untersuchten das Verhältnis der 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazide gegenüber den Kationen aus der dritten und zweiten analytischen Gruppe.

Das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid (PhCO-NH-NH-CS-NHPh), ist ein kristallines Pulver von weißer Farbe, Schmp. 259°, leicht löslich in MeOH, EtOH, Azeton, DMF, Py, $NH_4OH$ und Alkalien.

In vorliegender Arbeit beschäftigen wir uns mit dem Studium und der analytischen Verwertung der Reaktion zwischen $Co^{II}$ und dem vorgehenden Reagens. Kobalt bildet mit 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid in äthanolischem Medium, bei pH 8,5—10, welches die Existenz der thiolischen Form begünstigt, eine lösliche, stabile Verbindung, von roter Farbe, welche sein photokolorimetrisches Studium ermöglicht.

Die Fachliteratur gibt eine Reihe von Substanzen an, die im Molekül Schwefel enthalten und für die photokolorimetrische oder spektrophotometrische Bestimmung des Kobalts verwendet werden. [12-15]

Unsere Forschungen bezweckten einerseits die Bestimmung von Zusammensetzung und Stabilität der gebildeten Komplexverbindung und andererseits die quantitative Bestimmung des Kobalts.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexverbindung verfolgte man die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Wellenlänge. Dabei stellte man fest, daß das Maximum der Lichtabsorption für $\lambda = 400$ mμ entspricht. Die Bestimmungen wurden mit einem Photokolorimeter FEK—56 ausgeführt.

Man verfolgte die Veränderung der Lichtabsorption bei verschiedenen pH-Werten und stellte fest, daß diese den Höchstwert im Bereich des pH 8,5—10 erreicht. Die Intensität der Farbe bleibt 4 Stunden lang

[9] C. Ionescu, I. Schwartz, I. Iliescu, I. Simiti und I. Proinov, *Farmacia*, **3**, 129 (1966),

[10] A. Silberg, I. Simiti, N. Cosma und I. Proinov, *Studii şi Cercetări Chim. 'Fil. Cluj* **8**, 115 (1957).

[11] A. Silberg, I. Simiti, N. Cosma und I. Proinov, Conf. Naţ. Iaşi, Zusammenfassungen, 1964, S. 82.

[12] I. Jagubschi und A. Levitus, *Inorg. Chem.*, **4**, 11, 1589 (1965).

[13] I. Busev und D. H. Vin, *Zhur. analit. Khim.*, **21**, 327 (1966).

[14] I. Busev und D. H. Vin, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 1347 (1966).

[15] K. Anil und M. Rahaman, *Analyt. Chim. Acta*, **34**, 233 (1966).

beständig. Die pH-Bestimmungen wurden mit einem Merck-Indikatorpapier bewerkstelligt.

Zur Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses verwendete man die Methode der stetigen Veränderungen von Job,[16,17] indem man die Extinktion der äquimolekularen Lösungsgemische maß. Zu diesem Zweck untersuchte man 4 Serien von äquimolekularen Lösungen folgender Konzentrationen: 0,005 M, 0,01 M, 0,015 M, 0,02 M. Versuchsergebnisse sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

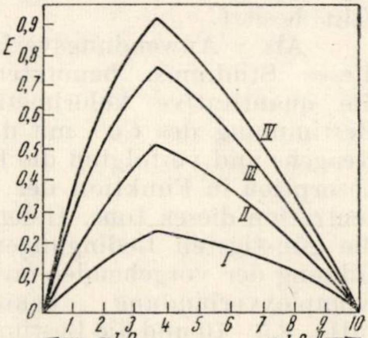


Abb. 1. — Die Extinktionskurven der Gemische von äquimolekularen Lösungen: *I*, Lös. 0,005 M; *II*, Lös. 0,01 M; *III*, Lös. 0,015 M; *IV*, Lös. 0,02 M.

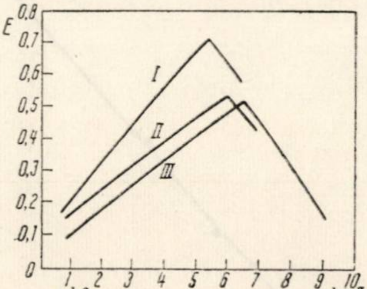


Abb. 2. — Die Extinktionskurven der Gemische von nichtäquimolekularen Lösungen: *I*, Lös. $Co^{II}$ 0,01 M—Lös. 0,02 M, *II*, Lös. $Co^{II}$ 0,005 M — Lös. 0,02 M; *III*, Lös. $Co^{II}$ 0,005 M — Lös. 0,015 M.

Infolge der Prüfung von Abbildung 1 stellte man fest, daß man in allen Fällen ein Extinktionsmaximum für das Verhältnis 1 : 2 zwischen den beiden Bestandteilen erhält. Aus diesen Ergebnissen können wir schließen, daß in der entstandenen farbigen Verbindung das Verhältnis $Co^{II}$: 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid 1 : 2 beträgt.

Anschließend bestimmte man die Instabilitätskonstante der Komplexverbindung, indem man die Methode der nichtäquimolekularen Reihe benützte. Aus den in Abbildung 2 wiedergegebenen Werten berechnete man die Instabilitätskonstante der Komplexverbindung, mittels der Jobschen Formel:

$$K = \frac{C^{m+n-l}p^{n-l}[(pm+n)x-n]^{m+n}}{[n-(m+n)\,x]\,(p-1)^{m+n-1}}$$

wo $C$ — die molare Konzentration der Lösung des $Co^{II}$,

$p$ — das Verhältnis der molaren Konzentrationen der Lösung des Reagens gegenüber den molaren Konzentrationen der Lösung des $Co^{II}$,

$m$ und $n$ — die Koeffizienten der Bestandteile im Molekül der Komplexverbindung,

---

[16] P. Job, *Liebigs Ann. Chem.*, **6**, 97 (1936).

[17] P. Job, *Liebigs Ann. Chem.*, **9**, 113 (1928).

$x$ — die maximale entsprechende Zusammensetzung der maximalen Extinktionen darstellt.

Infolge der Berechnungen ergibt sich für die Komplexverbindung des $Co^{II}$ mit 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid ein Mittelwert der Instabilitätskonstante $K = 4{,}86 . 10^{-8}$, welcher zeigt, daß diese Komplexverbindung eine mittlere Stabilität besitzt.

Als Anwendungsverfahren dieses Studiums, benützten wir die quantitative kolorimetrische Bestimmung des $Co^{II}$ mit diesem Reagens und verfolgten die Lichtabsorption in Funktion der Konzentration dieses Ions. Indem wir die günstigsten Bedingungen zur Bildung der vorgehenden farbigen Komplexverbindung benützten (pH = 8,5—10 und die Bestimmungen der Extinktion bei $\lambda = 400$ mμ) stellten wir fest, daß das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich der Konzentration 1,3—700 ppm $Co^{II}$ eingehalten wird.

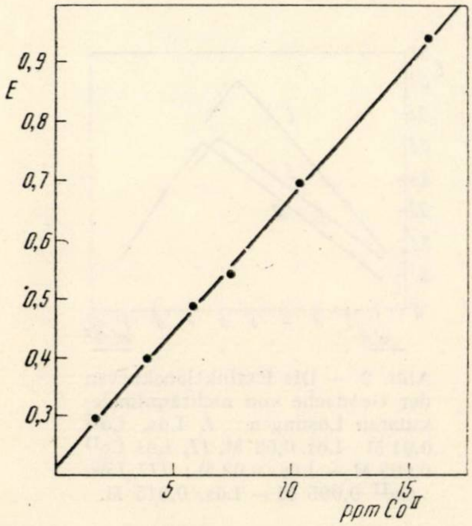


Abb. 3. — Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes.

*Arbeitsverfahren.* In 50 ml Meßkolben schüttete man mit der Bürette verschiedene Mengen einer 0,14M $Co^{II}$-Lösung und fügte 10 ml Reagens 2% in Alkoholhydroxid hinzu (gleiche Teile von NaOH 1 N und EtOH) und ergänzte mit EtOH bis zur Marke. Die Bestimmungen wurden in Küvetten von 5 ml ausgeführt. In Abbildung 3 ist die Eichkurve des $Co^{II}$ mit 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid im Bereich der Konzentration von 1,3—17 ppm $Co^{II}$ dargestellt. Die Methode erlaubt auch die Bestimmung größerer Mengen von $Co^{II}$ (700 ppm $Co^{II}$), indem man dasselbe Arbeitsverfahren benützt, aber die entsprechenden Küvetten wählt.

Der Mittelwert des molekularen Extinktionskoeffizienten beträgt $1{,}23 . 10^4$ l/mol.cm.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Man studiert die Reaktion des Kobalts mit 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid, mit dem es eine komplexe, lösliche, stabile Verbindung von roter Farbe bildet.

2. Infolge des photokolorimetrischen Studiums stellte man das stöchiometrische Verhältnis $Co^{II}$ : Reagens, 1 : 2, mittels der Methode der äquimolekularen Reihen von Job fest.

3. Mittels der Methode der nichtäquimolekularen Reihen, berechnete man den Mittelwert der Instabilitätskonstante auf $4{,}86 . 10^{-8}$.

4. Man bestimmt den molekularen Extinktionskoeffizienten, dessen Mittelwert $1{,}23 . 10^4$ l/mol.cm beträgt.

5. Durch dieses Studium schlägt man eine kolorimetrische Methode für $Co^{II}$ vor, welche Bestimmungen zwischen 1,3 und 17 ppm $Co^{II}$ erlaubt.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 109–113 (1968)

# THE IONIC POLYMERIZATION OF 2-VINYLFURAN. I

## IODINE INITIATED POLYMERIZATION

C. STOICESCU and M. DIMONIE

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received May 16, 1967*

**The kinetics of iodine initiated polymerization of 2-vinylfuran has been followed dilatometrically in methylene chloride solution using the high vacuum technique. The results suggest a cationic mechanism. The polymers have a linear structure and do not contain iodine bound in the chain. The products are soluble in usual solvents and have small molecular weights.**

The polymerization of vinyl derivatives from the furan series has been generally little studied up to the present. The 2-vinylfuran which can be considered as a furan analogue of styrene behaves as a very reactive compound, extremely sensitive to the action of the oxygen from the air, leading in its presence to resinous materials.

Systematic studies on the polymerization ability of 2-vinylfuran have been made, especially through radical mechanism. The ionic polymerization has been generally little studied till now. From the literature data it results that sodium, [1-3] buthyl lithium [4,5] boron trifluoride etherate,[4-6] and a series of organic acids, e.g. acetic, benzoic, caproic, furylacrylic acids, [7] have been used as ionic initiators of VF polymerization. The products obtained in these systems have a low polymerization degree and [are soluble in most usual solvents. The structure of these compounds has not been completely cleared up.

In this paper we used iodine as a polymerization catalyst of 2-vinylfuran, the kinetic parameters of the polymerization reaction being deter-

---

[1] K. Kuwata, H. Kawazura and K. Hirota, *Nipon Kogaku Zasshi*, **81**, 1770 (1960); *Chem. Abstr.*, **56**, 4928 (1962).

[2] G. Goutière, J. B. Leonetti and J. Golé, *Compt. rend.*, **257**, 2458 (1963).

[3] G. Goutière and J. Golé, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 162.

[4] I. V. Andreeva and M. M. Koton, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **110**, 75 (1965).

[5] M. M. Koton, *J. Polymer Sci.*, **30**, 331 (1958).

[6] I. V. Andreeva and M. M. Koton, *Zhur. fiz. Khim.*, **32**, 991 (1958).

[7] Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. Pat. 349.442, 23 Jan. 1929; *Chem. Abstr.* **26** 2071 (1932).

mined. Iodine is known as a cationic or pseudocationic catalyst, efficient in the polymerization of some vinyl monomers such as styrene,[8] *p*-methoxy-styrene,[9] acenaphthylene,[10] or of vinyl ethers.[11]

## EXPERIMENTAL

### *Materials*

*2-Vinylfuran*, was prepared according to Paul and Tchelitcheff[12] method, starting from malonic acid and furfural in the presence of quinoline and anhydrous copper sulfate. The crude 2-vinylfuran obtained from the synthesis after drying over kalium carbonate sicc. was distilled on a silvered column packed with Cr-Ni rings of about 60 theoretical plates. The monomer distilled at 90—92° at atmospheric pressure. The product was dried in vacuum over calcium hydride.

*Iodine* (Merck) was several times re-sublimated for purification.

*Methylene chloride* (U.C.B.) was dried on phosphoric anhydride and then distilled at atmospheric pressure on a glass column packed with Cr-Ni rings of about 110 theoretical plates, collecting the fraction which distills at 40.2°. The solvent was then passed through 4A type molecular sieves and finally sealed under vacuum over calcium hydride.

### *Procedure*

VF polymerization with iodine was dilatometrically followed in methylene chloride solution using high vacuum technique,* which ensures the removal of atmospheric oxygen and of moisture traces which could negatively influence the course of the polymerization process. The mixing of components was made directly in the dilatometer under a $10^{-3}$ Torr vacuum.

The monomer concentration was varied from 0.5 to 2 moles/l and the catalyst concentration from $1 \times 10^{-3}$ to $7 \times 10^{-3}$ moles/l. The polymerization temperatures were 20, 30, 40 and $50° \pm 0.1°$.

In all cases the reaction mixture was maintained 24 hours at the reaction temperature. After this time the solvent and the unreacted monomer were removed under vacuum up to constant weight. Iodine was then removed by washing with a 20 percent KI solution, followed by repeated washings with distilled water and drying under vacuum. The products obtained were dark-coloured solids soluble in aromatic hydrocarbons, alcohols and chloride derivatives. The products melted between 105 and 135°. The polymers did not contain iodine bounded in the chain.

Molecular weights were determined cryoscopically in benzene solution. The values of $\overline{M}$ lay between 570 and 1100. The variation of molecular weight was non-linear in comparison with the catalyst concentration.

## RESULTS

The time-conversion curves at the polymerization in methylene chloride at $20.0 \pm 0.1°$ with the variation of the iodine concentration are shown in figure 1. On the ordinate we have reported the height variation, *h*, of the liquid column in dilatometer capillars which is proportional with the reaction rate, because there are no data on the 2-vinylfuran polymer density. The results are reproducible. The concentration range has been chosen after preliminary experiments when we noticed that at iodine concentration of the $10^{-2}$ moles/l order the reaction is instantaneous, and we could not follow its course.

---

* The apparatus and the operating procedure will be described in detail in a next paper.

[8] D. S. Trifon and P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5573 (1959).

[9] S. Okamura, N. Kanoh and T. Higashimura, *Makromol. Chem.* **47**, 19 (1961).

[10] P. Giusti, G. Puce and F. Andruzzi, *Makromol. Chem.* **98**, 170 (1966).

[11] N. Kanoh, T. Higashimura and S. Okamura, *Makromol. Chem.* **47**, 35 (1961).

[12] R. Paul and S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. chim. France*, **1947**, 453.

From the maximum slopes of the time-conversion curves the polymerization rate, $R_p$ has been calculated. The plot of $R_p$ versus the concentration of iodine at a constant monomer concentration of 1 mole/l has given a straight line from whose slope a reaction order 1 with respect to the catalyst has been calculated (Fig. 2).

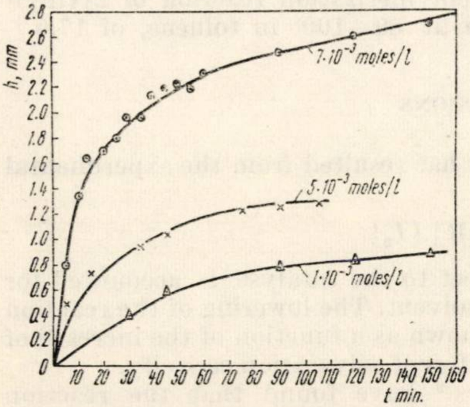


Fig. 1. — Time-conversion curve at temperature 20.0 ± 0.1° at different iodine concentrations. Monomer concentration = 1 mole/l; ⊙ = $7.10^{-3}$ moles/l; × $5.10^{-3}$ moles/l; △ $1.10^{-3}$ moles/l.

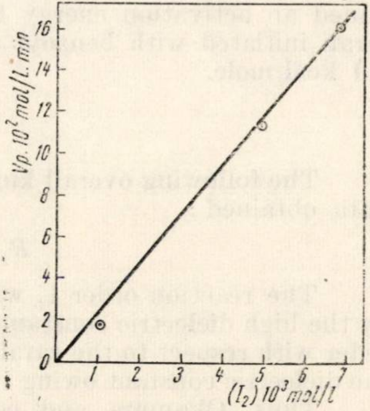


Fig. 2. — Catalyst concentration effect on polymerization rate. Monomer concentration = 1 mole/l; temperature = 20.0 ± 0.1°.

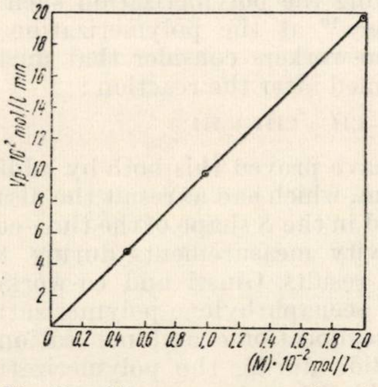


Fig. 3. — Monomer concentration effect on polymerization rate. Catalyst concentration = 5 × $10^{-3}$ moles/l; temperature = 20.0 ± 0.1°.

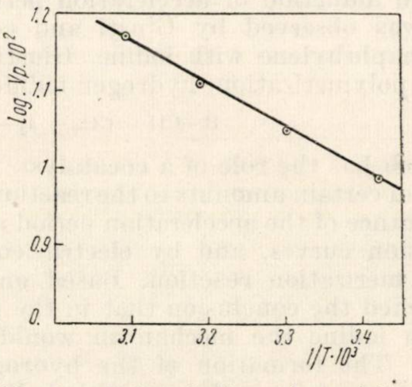


Fig. 4. — Polymerization rate variation with 1/T. Monomer concentration = 1 mole/l; catalyst concentration = 5 × $10^{-3}$ moles/l.

In figure 3 is shown the plot of the $R_p$ to the monomer concentration at a constant catalyst concentration of 5 × $10^{-3}$ moles/l at a temperature of 20.0 ± 0.1°. From the slope of the straight line it results the reaction order 1 with respect to the monomer.

In figure 4 it is shown the relation between $R_p$ and 1/T at constant monomer (1 mole/l) and catalyst (5 × $10^{-3}$ moles/l) concentrations.

After Arrhenius equation an activation energy of the initial polymerization process of $2.5 \pm 0.1$ kcal/mole has been calculated from the slope of the resulted straight line. This low value of the activation energy confirms a cationic polymerization mechanism. Andreeva and Koton[4] have determined an activation energy for the polymerization reaction of 2-vinylfuran initiated with benzoyl peroxide at 80 – 100° in toluene, of $17.0 \pm 1.0$ kcal/mole.

## DISCUSSIONS

The following overall kinetic law has resulted from the experimental data obtained :

$$R_p = K.[M].[I_2]$$

The reaction order 1, with respect to the catalyst is accounted for by the high dielectric constant of the solvent. The lowering of the reaction order with respect to the catalyst is known as a function of the increase of the dielectric constant owing to the different solvatation capacity.

Thus, Okamura and co-workers[9] have found that the reaction order with respect to the catalyst at the polymerization of *p*-methoxystyrene with iodine is 1 in ethylene chloride and 2 in carbon tetrachloride. In this way they consider that the active counteranion in carbon tetrachloride is $I_3^-$ whereas in ethylene chloride it would be $I^-$.

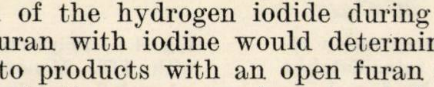
From the slope of the time-conversion curves it results that there is no induction or acceleration period during the polymerization such as it was observed by Giusti and co-workers[10] at the polymerization of acenaphthylene with iodine. Giusti and co-workers consider that during the polymerization, hydrogen iodide is formed after the reaction :

$$R-CH = CH_2 + I_2 \longrightarrow R-CH = CHI + HI$$

which has the role of a cocatalyst. They have proved this both by adding HI in certain amounts to the reaction system, which had as result the disappearance of the acceleration period reflected in the *S* shape of the time-conversion curves, and by electric conductivity measurements during the polymerization reaction. Based on these results Giusti and co-workers reached the conclusion that in the case of acenaphthylene polymerization with iodine the mechanism would be pseudocationic and not cationic.

The formation of the hydrogen iodide during the polymerization reaction of 2-vinylfuran with iodine would determine an attack at the furan ring, leading to products with an open furan ring, the instability of furan compounds in the presence of protonated acids being known. Such a process would eventually lead to polymers with a threedimensional structure. As a matter of fact the IR spectrum of the polymers confirm the existence of the furan cycle by the appearance in the spectrum of its characteristic absorption bands. This represent a confirmation of the polymer linear structure and of the catalyst attack at the vinyl double bond.

Thus, the 2-vinylfuran polymer has the following structure :



At the same time, we consider that the results obtained confirm a true cationic mechanism.

From the colour variation during the polymerization reaction from wine-red to green-blue in the end, we can deduce the formation in the first stage of a charge transfer $\pi$ complex. Such charge transfer complexes of iodine are known in the benzene series[13] and have been spectrophotometrically determined by Trifon[8] for styrene and by Okamura and co-workers[9] for *p*-methoxystyrene. According to certain authors,[14] such complexes would not take part in the initiation reaction, so that only a part of the catalyst quantity would be active as initiation centers of the polymerization reaction, a part being consumed in the charge transfer complexes.

The fact that the reverse of the molecular weight of the polymers varies non-linearly with the catalyst concentration would be an evidence for monomolecular termination reaction. This behaviour can be explained, assuming that the life-time of active centers is the same, through the existence of a large number of active centers which appear and disappear at different times.

---

[13] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).

[14] D. A. Eley and J. Saunders, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4162.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 109 – 113 (1968

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 115–125 (1968)

# AGENTS ACTIFS DE SURFACE NON IONIQUES ÉPOXYDÉS

RODICA STOICA

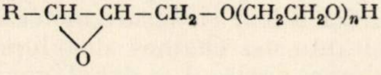
ICECHIM, Bucarest, Splaiul Independenţei, 202

*Reçu le 4 avril 1967*

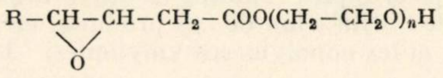
On donne les résultats concernant l'époxydation *in situ* des agents non ioniques du type alcool oléique condensé avec 2—12 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcool oléique ; on a étudié les conditions spécifiques de cette réaction, telle que l'influence de la présence des solvants sur la conversion totale et surtout sur celle spécifique (rendements en produits époxydés) et on présente les paramètres optimaux de la réaction qui dépendent du nombre de groupements oxyéthyléniques additionnés à l'alcool oléique. Les produits obtenus, caractérisés dans le travail, possèdent simultanément les propriétés superficielles de l'agent non ionique, ainsi que les propriétés de stabilisateurs et de plastifiants spécifiques du groupement époxydique. De cette façon on peut élargir considérablement le domaine des utilisations des agents non ioniques, en tant qu'auxiliaires à actions complexes (par ex. stabilisateurs et agents antistatiques). Toutefois, par la variation du nombre de groupements oxyéthyléniques de l'agent non ionique on peut régler son affinité pour différents polymères et copolymères vinyliques.

Les agents non ioniques à base d'oxyde d'éthylène de type esters ou éthers époxydés font partie de la catégorie des produits obtenus les dernières années, et, par conséquent, peu étudiés quant à leurs propriétés superficielles-actives, ainsi qu'à leur utilisation.

Ces produits, ayant les formules :



$$R-\underbrace{CH-CH}_{O}-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$$



$$R-\underbrace{CH-CH}_{O}-CH_2-COO(CH_2-CH_2O)_nH$$

avec $n = 5 - 20$

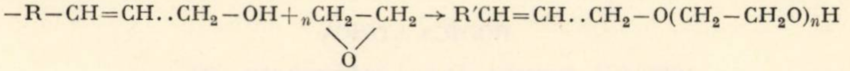
obtenus à partir des alcools ou d'acides gras insaturés, condensés avec de l'oxyde d'éthylène et ensuite époxydés, sont intéressants en tant qu'agents de surface, pouvant être utilisés comme auxiliaires dans le travail des matières plastiques. [1]

---

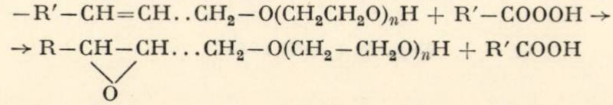
[1] H. Murata et I. Abe (to AsaHi Electrochemical Co. Ltd), Brev. Jap. 6657 (64), 7 mai 1961 : *Chem. Abstr.*, **62**, 737 (1965).

Parmi les agents non ioniques à base d'oxyde d'éthylène, les polyéthylèneglycolalcoyléthers (les alcools condensés avec de l'oxyde d'éthylène) présentent une résistance accrue dans les milieux acides et alcalins, due à la stabilité des liaisons de type éther. [2]

L'obtention des polyéthylèneglycolalcoyléthers a lieu d'après les réactions :



$$-R-CH{=}CH..CH_2-OH+{}_n\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow R'CH{=}CH..CH_2-O(CH_2-CH_2O)_nH \qquad (1)$$



$$-R'-CH{=}CH..CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH + R'-COOOH \rightarrow \qquad (2)$$
$$\rightarrow R-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH-CH}...CH_2-O(CH_2-CH_2O)_nH + R'COOH$$

Il y a des réactions secondaires qui accompagnent ces deux réactions principales menant à des produits tels que polyéthylèneglycols (formés pendant la condensation avec de l'oxyde d'éthylène) ou bien dérivés hydroxy — acétoxy, dihydroxy, ainsi que des produits polymérisés (formés pendant l'époxydation).

Du point de vue technologique, les deux réactions principales sont tout à fait différentes.

La condensation avec de l'oxyde d'éthylène a lieu à 150°—160°, 1—1,5 Kgf/cm$^2$, en présence des catalyseurs alcalins.[3,4]

En ce qui concerne l'époxydation des agents non ioniques, on recommande l'utilisation d'acide peracétique obtenu séparément [5,6]; le procédé à base d'acide peracétique formé *in situ* n'est pas employé dans ce cas.

Les agents non ioniques présentent des propriétés superficielles différentes, en fonction du rapport hydrophile — lipophile de leurs molécules.

Les agents non ioniques époxydés ont été peu étudiés du point de vue de leurs propriétés superficielles ; de même, selon les publications existantes, on n'a pas étudié la relation entre leurs propriétés de stabilisateurs et plastifiants et la longueur de la chaîne oxyéthylénique (la balance hydrophile-lipophile, ou HLB tout court).

Il y a toutes les prémisses théoriques pour que les agents non ioniques époxydés soient employés dans le travail des matières plastiques non seulement en tant que plastifiants secondaires, mais aussi comme des produits antistatiques, grâce à leur structure moléculaire spécifique, à savoir la présence concomitante des chaînes alcoyliques longues, ainsi que des groupements époxydiques (oxiran) et éthyléniques.

Dans le cas de l'utilisation de ces produits, en tant que plastifiants, pour les polymères et les copolymères vinyliques, [7] les chaînes alcoyliques

[2] A. Lamendin, *Chimie et Industrie*, **87**, 398 (1962).

[3] A. T. Ballum, J. N. Schumacher, G. E. Kapella et J. V. Karabinos, *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, **31**, 20 (1954).

[4] A. N. Wrigley, F. D. Smith et A. J. Stirton, *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, **34**, 39 (1957).

[5] S. W. Tinsley et P. S. Starcher (to Union Carbide Co.), U.S. Pat., 2.998.432, 22 sept. 1958 : *Chem. Abstr.*, **56**, 1604 (1962).

[6] S. W. Tinsley, S. Charleston et P. S. Starcher (to Union Carbide Co.), U.S. Pat., 3.129.231, 21 février 1961 ; *Official Gazette*, 14 avril 1964.

[7] E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg et F. Biazi, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **15**, 183, (1964).

confèrent une bonne permanence, ainsi qu'une résistance accrue aux températures basses ; les groupements époxydiques confèrent une bonne stabilité aux températures hautes et à l'action de la lumière ; enfin, les groupements oxyéthyléniques, hydrophiles, confèrent le caractère antistatique, étant donné que les charges électrostatiques des polymères sont dues à leur manque de hydrophilie. Toutefois, par la variation du nombre des groupements oxyéthyléniques a lieu la modification de la polarité des produits, ce qui offre la possibilité de diriger leur compatibilité avec différents polymères.

Il s'ensuit que, par la synthèse de ces produits on peut élargir considérablement les applications des agents de surface en tant qu'auxiliaires pour les matières plastiques.

Le présent travail porte sur l'époxydation des agents non ioniques de type éthers, par le procédé *in situ* ; quant aux recherches, concernant l'influence de la balance hydrophile-lipophile sur les utilisations des produits obtenus, elles feront l'objet des exposés suivants.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'obtention des agents non ioniques époxydés comporte deux phases distinctes : l'obtention d'agents non ioniques insaturés, et ensuite, leur époxydation..

Dans les travaux effectués on a synthétisé des agents non ioniques insaturés à différents nombres de groupements oxyéthyléniques, à savoir des polyéthylèneglycololéiléthers contenant en moyenne 2, 4, 6, 8, 10 et 12 groupements oxyéthyléniques.

On a utilisé les matières premières principales ci-dessous :

— alcool oléique pur — indice d'Iode . . . . . . . 82
indice d'OH . . . . . . .190—195
— oxyde d'éthylène — pureté . . . . . . . . . . 98,5%
humidité . . . . . . . . 0,05
indice d'acidité — 0,02% exprimé en acide acétique
— perhydrol . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .30—33 % conc.
—acide acétique anhydre
— résine cationique à base de divinylbenzènestyrènesulfonate de type Castell C 300, Amberlite IR 120, Dowex 50 X.

La condensation avec de l'oxyde d'éthylène a été réalisée dans un réacteur en acier $V_2A$ capacité 1l muni de : thermocouple, manomètre, agitateur (à mouvement vertical, actionné par une bobine d'induction) et deux systèmes pour l'introduction de l'oxyde d'éthylène et de l'azote (nécessaire pour purger le réacteur) ; le système de dosage de l'oxyde d'éthylène est muni à son tour d'un manomètre et d'un système de purger à l'aide de l'azote. Le chauffage du réacteur est électrique (extérieur), tandis que le refroidissement se fait par l'intermédiaire d'un serpentin intérieur.

La condensation de l'alcool oléique avec de l'oxyde d'éthylène a été réalisée à 160—165°, 1,5 Kgf/cm$^2$, en présence de 0,5% catalyseur alcalin (méthoxyde de sodium, hydroxyde de sodium ou de potassium). Du point de vue technologique, les hydroxydes sont préférables ; en ce qui concerne les vitesses de la réaction, elles sont peu influencées par la nature du catalyseur.

*L'analyse* des produits non ioniques synthétisés comporte les déterminations suivantes : indice d'Iode, indice d'oxydryle, contenu de groupements oxyéthyléniques.

— Le contenu de groupements oxyéthyléniques a été déterminé parallèlement par deux méthodes : 1) la méthode classique du dosage iodométrique des groupements oxyéthyléniques[8], c'est-à-dire par la réaction de ces groupements avec de l'acide iodhydrique ; 2) la méthode basée sur la chromatographie en couche mince, mise au point spécialement dans ce but. On a utilisé comme adsorbant dans cette méthode du gel de silice contenant 5% plâtre et, comme phase mobile, un mélange de méthyléthylcétone — eau dans des proportions correspondant à l'azéotrope (11,4% eau), ou bien un mélange d'acétone — benzène en rapport volumétrique 40 : 60 pour un nombre moyen de 1—6 groupements oxyéthyléniques par molécule et 60 : 40 pour un nombre moyen de 6—12 groupements par molécule.[9] La révélation des taches a été effectuée à l'aide d'une solution alcoolique de 20% acide phosphomolybdénique, suivie par l'exposition, à 100°, pendant 10—15 mn. La présence des composés non ioniques insaturés est mise en évidence par l'apparition des taches bleu marin sur un fond jaune. Cette méthode, sensible pour la détermination des liaisons doubles a été appliquée aussi dans la seconde phase de la synthèse, l'étude de l'époxydation.

— La teneur en polyéthylèneglycols (p.é.g) dans les produits non ioniques a été déterminée par une méthode basée sur la solubilité préférentielle différente des p.é.g. d'une part et des polyéthylèneglycololéiléthers, d'autre part, dans un système méthyléthylcétone — eau, à savoir les p.é.g. dans l'eau, tandis que les polyéthylèneglycololéiléthers dans la méthyléthylcétone. Pour la mise au point de cette méthode on a vérifié l'efficacité d'un nombre de séparations successives par des déterminations chromatographiques en couche mince, en utilisant comme adsorbant le gel de silice — plâtre, comme phase mobile le mélange de méthyléthylcétone — eau, et comme agent de révélation le réactif Dragendorf modifié[10]. On obtient après la révélation des taches oranges (caractéristiques aux produits non ioniques purs), tandis que les p.é.g. sont mis en évidence par des taches rouges placées à la ligne du start.

— Les points de trouble ont été déterminés en solution de 1% produit dans l'eau distillée.

— Le nombre de trouble (nombre A, représentant la quantité en ml solution de 2% phénol nécessaire pour produire le maximum de trouble d'une solution contenant 0,5 g de produit non ionique dans 5 ml d'alcool) a été déterminé en vue du calcul de la balance hydrophile — lipophile (HLB) d'après la relation : $HLB = 0{,}89\ A + 1{,}11$.[11]

— Pour la détermination des tensions superficielles on a utilisé le tensiomètre Lecomte de Nouÿ.

*L'époxydation* des polyéthylèneglycololéiléthers a été réalisée dans une installation toute simple de laboratoire (en verre). On a introduit dans le réacteur, l'agent non ionique, le solvant, ainsi que l'acide acétique anhydre et le catalyseur (résine cationique), on a chauffé le contenu du réacteur jusqu'à 40°, en l'agitant en même temps, après quoi on a introduit peu à peu (pendant une demi-heure) le perhydrol, à maximum 50°. La perfection de la réaction a eu lieu toujours à 50°, durant 3—9 heures, selon le nombre des groupements oxyéthyléniques du produit non ionique respectif. La réaction finie, on a séparé le catalyseur par filtrage, ensuite, on a séparé aussi le mélange produit époxydé et solvant en les salifiant à l'aide du chlorure de sodium, après quoi on a neutralisé le mélange produit époxydé — solvant et on l'a soumis à une distillation (à 5–10 mm Hg), afin d'éliminer le solvant et les traces d'eau.

---

[8] S. Siggia, A. C. Starks, Jr. J. J. Garris et C. R. Stahl, *Analyt. Chem.*, **30**, 115 (1958).

[9] R. C. Mansfield et J. E. Locke, *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, **41**, 267 (1964).

[10] K. Bürger, *Analyt. Chem.*, **196**, 22 259 (1963).

[11] Jutaka Tanara, „Second. Intern. Congress of Surface Agents" IV^e vol., Londres, 1957, p. 132.

On a apprécié le développement de la réaction par des déterminations de la conversion spécifique (rendements en groupements oxiran), ainsi que de la conversion totale (la disparition des liaisons doubles).

— Le dosage de l'oxiran a été effectué par la méthode de l'addition de l'acide chlorhydrique aux groupements époxydiques.[12]

— Le dosage de l'insaturation a été effectué par chromatographie en couche mince, ainsi que par l'intermédiaire de l'indice d'Iode.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les propriétés principales des agents non ioniques, synthétisés en vue de leur époxydation, ayant 2, 4, 6, 8, 10 et 12 groupements oxyéthyléniques, sont présentées au tableau 1.

Sur la figure 1 on a représenté le chromatogramme des polyéthylèneglycololéiléthers contenant 4, 6, 8 et 10 groupements oxyéthyléniques par molécule. Les produits correspondant à un petit nombre de groupements sont caractérisés par les valeurs $R_f$ les plus grandes, les taches étant pla-

*Tableau 1*

**Les propriétés des polyéthylèneglycololéiléthers**

| Nombre de groupements oxyéthyléniques *n* | Ind. d'Iode | Ind. d'OH | P.E.G. % | Point de trouble °C | HLB | Tension * superficielle |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 57 | 153 | 2,5 | 20 | 4,5 | 34 |
| 4 | 45,9 | 130 | 3,2 | 20 | 7,5 | 32 |
| 6 | 38,2 | 102 | 4 | 55,3 | 11 | 35,4 |
| 8 | 32,5 | 87,8 | 5,4 | 70,7 | 14,1 | 37 |
| 10 | 29,8 | 77,5 | 7 | 88,5 | 15,8 | 38,2 |
| 12 | 25,7 | 68,9 | 7,2 | 97,8 | 17,7 | 40 |

* la tension superficielle a été déterminée en solutions de 1 % à 20°

---

[12] D. SWERN, T. W. FINDLEY, G. N. BILLEN et J. T. SCALAN, *Analyt. Chem.*, **19**, 414 (1947).

cées tout près du front de l'éluant ; par contre les taches représentant les produits au plus grand nombre de groupements oxyéthyléniques s'approchent de la ligne de start.

Les travaux préliminaires effectués ont montré nettement que la présence de p.é.g. n'a aucune importance dans l'époxydation ; c'est pourquoi la séparation des p.é.g. a été faite après l'époxydation, en même temps que la séparation des produits époxydés, étant donné la solubilité différente entre ces composants dans une solution saturée de chlorure de sodium.[13,14]

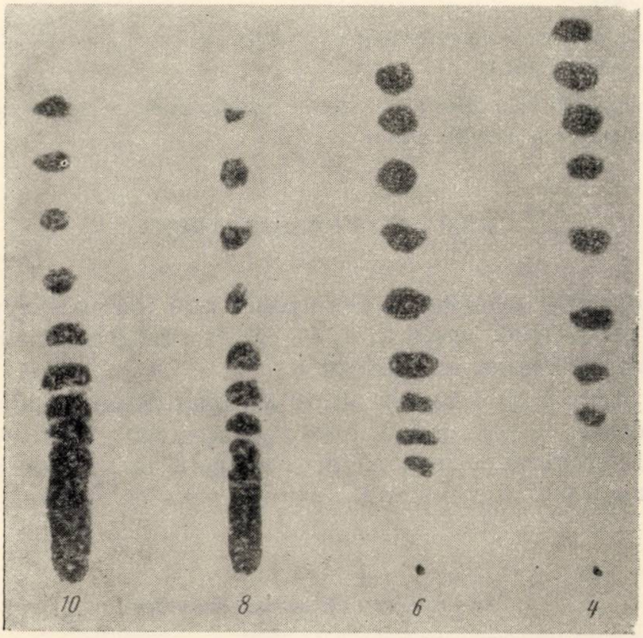


Fig. 1. — Chromatogramme des polyéthylèneglycololéiléthers à 4 ; 6 ; 8 et 10 groupements oxyéthyléniques.

En travaillant par le procédé *in situ* la vitesse de la formation des groupements époxydiques dépend de la structure moléculaire du produit insaturé respectif, c'est-à-dire, du nombre moyen des groupements oxyéthyléniques qu'il possède, ainsi que de la température et du temps de réaction, de la quantité et de la nature du catalyseur. Une influence remarquable sur la conversion est due au rapport entre les réactants. Dans le cas spécial des produits non ioniques, solubles dans l'eau, l'étude de la réaction en présence et en l'absence des solvants, ainsi que le mode de la séparation

---

[13] K. Obura, *Chem. prûmysl.*, **14**, 25 (1964).

[14] J. D. Malkemus et J. S. Swan, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 342 (1957).

des produits finis, constituent, eux aussi, des aspects importants des recherches.

La plus grande partie des époxydations a été réalisée en présence des catalyseurs du type résines cationiques, parce que l'utilisation des catalyseurs acides (sulfurique ou phosphorique), ainsi qu'on a constaté dans des essais préliminaires, mènent à des conversions spécifiques basses.

*L'influence du nombre de groupements oxyéthyléniques du produit non ionique sur la vitesse d'époxydation*

Dans le cas de polyéthylèneglycololéiléthers, la vitesse d'époxydation (le temps nécessaire pour des conversions similaires) dépend de la longueur de la chaîne oxyéthylénique, à savoir elle décroît avec l'accroissement de la chaîne.

Dans le cas de l'époxydation des agents non ioniques par le procédé *in situ* on a obtenu des conversions spécifiques de 70—75% et totales de 95—100%.

On donne au tableau 2, ainsi que sur la figure 2, les résultats obtenus par l'époxydation des polyéthylèneglycoloféiléthers à nombre différent de groupements oxyéthyléniques dans les mêmes conditions de travail :

— rapports molaires :
acide acétique : doubles liaisons . . . . . . . . . 0,25
acide acétique : perhydrol . . . . . . . . . . . 0,2
— catalyseur (Castell C 30) . . . . . . . . . . . 20%
— solvant (acétate d'éthyle) . . . . . . . . . . . 20%
— température d'introduction du perhydrol . . . . 40°
— température de réaction . . . . . . . . . . . . 50°

*Tableau 2*

**L'influence du nombre de groupements oxyéthyléniques sur la vitesse de réaction**

| Nombre de groupements oxyéthyléniques, n | Temps de réaction* h. | Conversion | |
|---|---|---|---|
| | | spécifique, % oxiran | totale, % disparition des liaisons doubles |
| 2 | 8,5 | 70 | 96 |
| 4 | 6,5 | 72 | 96 |
| 6 | 4 | 71 | 98 |
| 8 | 3,5 | 75 | 98 |
| 10 | 3 | 78 | 100 |
| 12 | 2,5 | 78 | 100 |

* temps d'introduction du perhydrol — 1/2 h.

### *L'effet des rapports molaires*

Les rapports molaires ont une influence déterminante sur l'époxydation. Par exemple, en employant une quantité d'acide acétique dépassant celle qui correspond à un rapport molaire acide acétique : double liaison 0,5 on obtient de basses conversions spécifiques (% oxiran) à cause de l'accroissement des vitesses de certaines réactions secondaires. En travaillant à 50°—55° de meilleurs résultats ont été obtenus pour les rapports molaires suivants : acide acétique : double liaison — 0,25 ; perhydrol : double liaison — 1,25. L'influence du rapport molaire acide acétique : double liaison ressort aussi des résultats donnés au tableau 3 (époxydation de polyéthylèneglycololéiléthers à 6—8 groupements oxyéthyléniques).

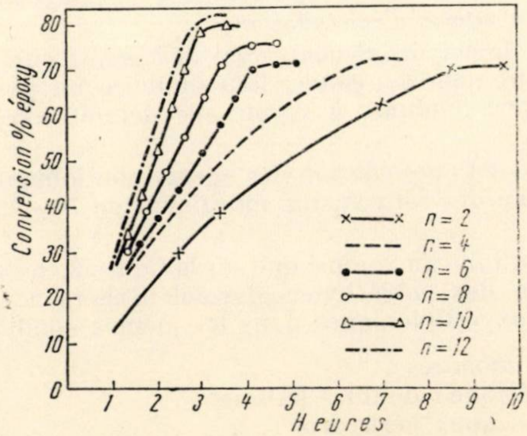


Fig. 2. — Effet du nombre de groupements oxyéthyléniques sur la vitesse de l'époxydation.

*Tableau 3*

**L'effet du rapport molaire acide acétique : double liaison**

| Rapport molaire acide acétique : double liaison | Conversion | |
|---|---|---|
| | spécifique, % oxiran | totale, % disparition des liaisons doubles |
| 0,25 | 78 | 98 |
| 0,35 | 75 | 97 |
| 0,50 | 72 | 95 |
| 0,75 | 65 | 99 |
| 1,0 | 50 | 99 |

## *L'effet de la température*

La température de l'introduction des réactants et surtout celle de la réaction proprement dite, a, elle aussi, une influence sur la conversion spécifique. Les températures dépassant 70° favorisent l'apparition des produits secondaires provenus de la décyclisation de l'oxiran, effet qui, ainsi qu'on peut juger d'après les résultats présentés au tableau 4, est indépendant du nombre de groupements oxyéthyléniques du produit non ionique.

*Tableau 4*

**L'effet de température sur l'époxydation des polyéthylèneglycololéiléthers à 2–12 groupements oxyéthyléniques**

| Nombre de groupements oxyéthyléniques n | Température* °C | Temps de** réaction h | Conversion | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Spécifique % oxiran | Totale % disparition des liaisons doubles |
| 2.....4 | 40 | 8 | 60 | 80 |
| | 45 | 8,2 | 65 | 92 |
| | 50 | 8 | 78 | 98 |
| | 55 | 8,5 | 77 | 97 |
| | 65 | 8 | 75 | 100 |
| | 75 | 8,5 | 42 | 100 |
| | 80 | 8 | 38 | 89 |
| 8 | 50 | 3,5 | 63 | 80 |
| | 50 | 3,2 | 77 | 96 |
| | 60 | 3 | 78 | 98 |
| | 75 | 3 | 56 | 98 |
| 12 | 50 | 2,5 | 79 | 100 |
| | 60 | 2,5 | 78 | 98 |
| | 80 | 2,5 | 40 | 98 |

* Température d'introduction du perhydrol 40°–42°

** Temps d'introduction du perhydrol 1/2 h.

Des variations de température entre 30° et 50° pendant l'introduction du perhydrol, ainsi que des variations du temps de son introduction entre $^{1}/_{2}$ et 2 heures, ont montré que ces facteurs peuvent être considérés, du point de vue de la vitesse et de la sélectivité de l'époxydation, sans aucune importance.

## *La présence du solvant*

La présence du solvant dans l'époxydation des agents non ioniques est très importante ; probablement, le solvant a une action de tampon de l'hydrolyse du cycle oxiran. En effet, l'époxydation en l'absence du solvant a eu comme résultat la formation massive de produits secondaires (rendement bas en oxiran) pour une conversion totale (disparition des liaisons doubles) très élevée.

On a utilisé comme solvants les acétates d'éthyle, de butyle et le benzène, en obtenant chaque fois presque les mêmes conversions spécifiques. L'acétate d'éthyle a été préféré parce que sa présence favorise la séparation plus sélective des polyéthylèneglycols après l'époxydation. Néanmoins on peut bien recommander l'utilisation de l'acétate d'éthyle ou du benzène si la teneur en p.é.g., dans le produit non ionique, ne dépasse pas 5 %.

On a varié la quantité du solvant de 10 jusqu'à 50 % ; on a trouvé, selon les résultats donnés sur la figure 3, que la quantité optimale du solvant (c'est-à-dire le minimum nécessaire pour obtenir de hautes conversions spécifiques) est de 20 % ; toutefois la présence de cette quantité assure la séparation en bonnes conditions des produits résultés de la réaction.

### *Effet de la quantité de résine cationique*

En variant la quantité de résine cationique de 5 à 50% par rapport à l'agent non ionique (en utilisant un polyéthylèneglycololéiléther à 8—10 groupements oxyéthylénés), on a observé que le temps nécessaire à la réaction varie lui aussi entre 3 et 7 heures. La quantité minimum de résine Castell C 300 nécessaire pour assurer un temps de réaction plus court est d'environ 15% (fig. 4). Pendant ces recherches on a trouvé que la résine peut être réutilisée 6 fois, avec la même action catalytique.

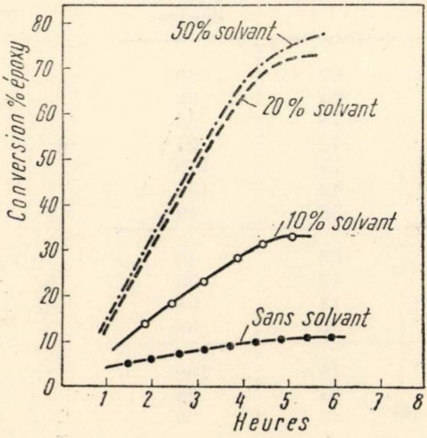


Fig. 3. — Effet du solvant dans l'époxydation (solvant — acétate d'éthyle ; produits non ioniques à 4—6 groupements oxyéthyléniques).

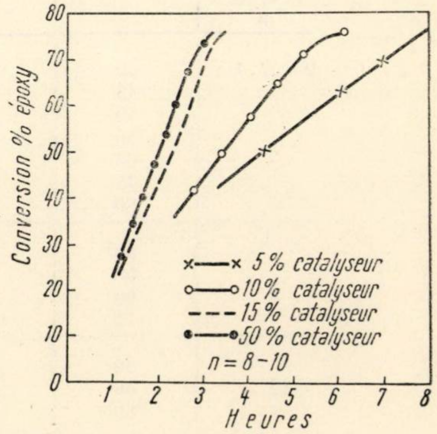


Fig. 4. — Effet de la quantité du catalyseur dans l'époxydation.

### *Propriétés principales des agents non ioniques époxydés*

Les propriétés principales superficielles-actives des produits époxydés, c'est-à-dire leurs points de trouble, tensions superficielles et leurs balances hydrophile — lipophile (HLB) sont présentés au tableau 5.

*Tableau 5*

**Les propriétés des agents non ioniques époxydés**

| Nombre de groupements oxyéthyléniques n | Groupements époxydiques % | Ind. d'Iode gr I/100 g | PEG % | Point de trouble °C | HLB | Tension superficielle * dyne/cm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 75 | 2—3 | 0 | 20 | 5,3 | 32 |
| 4 | 76 | 3,2 | 0 | 35 | 9 | 32 |
| 6 | 75,5 | 2,5 | 0 | 65,5 | 12 | 33,2 |
| 8 | 78 | 0 | 0,5 | 85,2 | 16,3 | 54 |
| 10 | 78 | 0 | 0,8 | 97 | 17,9 | 35,5 |
| 12 | 77 | 2 | 1,5 | 100 | 18,2 | 38,5 |

* la tension superficielle a été déterminée en solutions de 1%, à 20°.

Selon ces propriétés, la présence du cycle oxiran confère, ainsi que l'on escomptait, un effet d'hydrophilisation, similaire à celui d'un groupement oxyéthylénique.

En ce qui concerne les propriétés de ces produits en tant qu'auxiliaires pour les matières plastiques, les tâtonnements effectués ont montré qu'en général ils sont des plastifiants secondaires de bonne qualité pour la PVC, en lui conférant des propriétés mécaniques et électriques accrues. De même, les quelques essais concernant la puissance antistatique des agents non ioniques époxydés, tels quels, ainsi qu'en mélange avec des esthers phosphoriques, ont donné des résultats intéressants.

## CONCLUSIONS

On a réalisé l'époxydation *in situ* de certains agents de surface non ioniques insaturés (alcool oléique condensé avec 2—12 molécules d'oxyde d'éthylène), en démontrant que pour le même reste de chaîne alcoylique, les paramètres optimaux de l'époxydation sont déterminés en grande mesure par le nombre de groupements oxyéthyléniques du produit non ionique.

Pour assurer une haute conversion spécifique (rendement de produits époxydés), donc, pour réduire au minimum les réactions de décyclisation de l'oxiran, il est nécessaire de travailler en milieu de solvants.

Les agents non ioniques, synthétisés ont été étudiés du point de vue de leur activité superficielle, ainsi que du point de vue des possibilités d'utilisation en tant qu'auxiliaires dans l'industrie de matières plastiques. On a constaté que, en ce qui concerne les propriétés superficielles, l'influence du groupement oxiran est négligeable; ces propriétés sont déterminées surtout par la chaîne oxyéthylénique, tandis que les groupements époxydiques confèrent les propriétés de stabilisateur.

Du point de vue pratique, l'obtention des agents non ioniques époxydés permet la réalisation d'une gamme de stabilisateurs, plastifiants et produits antistatiques, ayant le caractère hydrophile (ou hydrophobe) variable, ce qui offre la possibilité de diriger leur compatibilité avec différents polymères et copolymères vinyliques.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, *127–132* (1968)

# PREPARATION AND INFRARED ABSORPTION SPECTRUM OF $d_5$-PYRYLIUM PERCHLORATE

ILEANA I. STĂNOIU and A. T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, Bucharest, P.O. Box 35

*Received September 26, 1967*

$d_5$-Pyrylium perchlorate (V) was prepared starting from $d_5$-pyridine (VI). Assignments are proposed for the observed vibrational bands in agreement with previous data for pyrylium perchlorate and with deuterated pyridines.

In a previous paper [1] the infrared absorption spectrum of pyrylium perchlorate (I) was recorded, and assignments were proposed for the various bands. A comparison between six-membered aromatic compounds with one heteroatom whose electronegativity decreases gradually reveals definite trends in the series pyrylium (I), pyridinium (II), pyridine (III) and benzene (IV), e.g. the ring vibration mode ν8a appears at decreasing frequencies in the above sequence.

One of us [2] prepared other salts of the unsubstituted pyrylium cation (tetrachloroferrate and iodide) by metathetical reactions, from the perchlorate. The iodide was subsequently prepared by a different procedure, starting from pyran. [3] The infrared spectrum of the iodide and of the chloroferrate are identical to the spectrum of the perchlorate with the exception of bands due to the anion (e.g. for $ClO_4^{\ominus}$, 625, 930 and 1100 $cm^{-1}$ in agreement with literature data[4]).

Owing to the poor solubility of the pyrylium perchlorate in the convenient solvents for infrared spectroscopy, we had been compelled to restrict ourselves to spectra determined in mulls or in potassium bromide pellets. This leads to some uncertainty in several of the assignments made previously. In order to substantiate them, we prepared the fully deuterated $d_5$-pyrylium perchlorate (V) starting from $d_5$-pyridine (VI) by converting it into the N-sulphonic acid (VII) and ring-opening to the glutacondialdehyde enolate VIII. The procedure follows the method described by Klages and Träger, [5] making use of the N-sulphonation by chlorosulphonic acid [6] (cf. [7,8]) and ring opening by sodium hydroxide.

---

[1] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

[2] A. T. Balaban, *Compt. rend.*, **256**, 4041 (1963).

[3] I. Degani, R. Fochi and C. Vincenzi, *Gazz. chim. ital.*, **94**, 203 (1964).

[4] H. Colm, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4282.

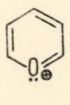
[5] F. Klages and H. Träger, *Chem. Ber.*, **86**, 1327 (1953).

[6] P. Baumgarten, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **59**, 1166 (1926).

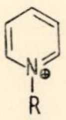
[7] J. Wagner, *ibid.*, **19**, 1157 (1886).

[8] P. Baumgarten, *ibid.*, **57**, 1622 (1924) ; **60**, 1174 (1927) ; **59**, 1976 (1926) ; **62**, 820 (1929) ; P. Baumgarten and G. Glatzel, *ibid.*, **59**, 2658 (1926).

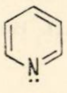
The assignments of vibrational modes to the bands observed in the Raman [9a] and infrared [9b] spectrum of pyridine proposed by Kohlrausch [9a] and by Kline and Turkevich [9b] were subsequently refined through the studies of deuterated pyridines : VI, [10–12] IX, [12] X, [12] XI, [12, 13] XII, [13] XIII [13] by Corrsin, Fax and Lord, [10] McCullough *et al.*, [11] Anderson *et al.*, [12] Green *et al.*, [13] and by Wilmshurst and Bernstein. [14]



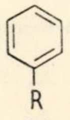
I



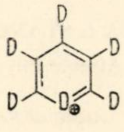
II



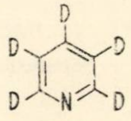
III



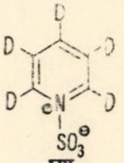
IV



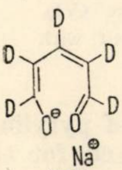
V



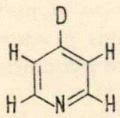
VI



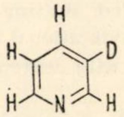
VII



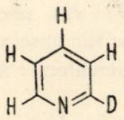
VIII



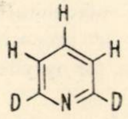
IX



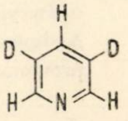
X



XI



XII



XIII

The normal coordinate analysis of the vibrational spectrum of pyridine made by Wachsmann and Schmid, [15] Kovner and Berezin, [16,17] Long and coworkers, [18–20] and Zerbi, Crawford and Overend [21] gave fair agreement with the assignment proposed by the former authors. [12,14]

These assignments are presented in table 1, where the vibrations are designed by Wilson's notations [22] adapted by Langseth and Lord. [23] The correspondence with Herzberg's notations [24] is given in Halverson's paper. [25]

---

[9a] F. Herz, L. Kahovec and K. F. W. Kohlrausch, *Z. physik Chem.*, **53**, 124 (1943) ; K.F.W. Kohlrausch, „Ramanspektren'', Akademische Verlagsgesellschaft, Becker and Erler, Leipzig, 1943, p. 353.

[b] C. H. Kline and J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, **12**, 300 (1944).

[10] L. Corrsin, B. J. Fax and R. C. Lord, *ibid.*, **21**, 1170 (1953).

[11] J. P. McCullough, D. R. Douslin, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, T. C. Kincheloe and G. Waddington, *J. Amer Chem. Soc.*, **79**, 4289 (1957).

[12] F. A. Andersen, B. Bak, S. Brodersen and J. R. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1047 (1955).

[13] J. H. S. Green, W. Kynaston and H. M. Paisley, *Spectrochim. Acta*, **19**, 549 (1963).

[14] J. K. Wilmshurst and H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1183 (1957).

[15] E. Wachsmann and E. W. Schmid, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, **27**, 145 (1961).

[16] M. A. Kovner, Yu. S. Korostelev and V. I. Berezin, *Optika i Spektroskopiya*, **10**, 457 (1961).

[17] V. I. Berezin, *ibid.*, **15**, 310 (1963).

[18] D. A. Long and F. S. Murfin, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1171 (1957).

[19] D. A. Long, F. S. Murfin and E. L. Thomas, *ibid.*, **59**, 12 (1963).

[20] D. A. Long and E. L. Thomas, *ibid.*, **59**, 783 (1963).

[21] C. Zerbi, B. Crawford Jr. and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **38**, 127 (1963).

[22] E. B. Wilson Jr., *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934).

[23] A. Langseth and R. C. Lord, *Kgl. Danske Videnskab. Mat.-Fys. Medd.*, **16**, No 6 (1938).

[24] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", D. Van Nostrand Publ. Comp. Inc., New York, 1945, p. 232.

[25] F. Halverson, *Revs. Modern Phys.*, **19**, 87 (1947).

*Table 1*

**Vibrational assignments proposed by various authors (cm$^{-1}$).**

A. Pyridine (III)

| Vibration | Ref. 10 | Ref. 11 | Ref. 12 | Ref. 13 | Ref. 14 | Ref. 15 | Ref. 16, 17 | Ref. 19 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 992 | 992 | 992 | 992 | 992 | 988 | 992 | 992 |
| 2 | 3054 | 3054 | 3055 | 3054 | 3054 | 3069 | 3054 | 3054 |
| 6a | 605 | 605 | 720 | 605 | 605 | 605 | 605 | 605 |
| 8a | 1580 | 1580 | 1583 | 1583 | 1583 | 1582 | 1583 | 1583 |
| 9a | 1218 | 1218 | 1218 | 1218 | 1218 | 1215 | 1218 | 1218 |
| 12 | 1029 | 1029 | 1030 | 1030 | 1030 | 1028 | 1068 | 1030 |
| 13 | 3054 | 3054 | 3055 | 3036 | 3054 | 3057 | 3054 | 3054 |
| 18a | 1068 | 1068 | 1068 | 1068 | 1068 | 1007 | 1030 | 1068 |
| 19a | 1482 | 1482 | 1483 | 1482 | 1482 | 1485 | 1482 | 1482 |
| 20a | 3036 | 3036 | 3035 | 3054 | 3036 | 3036 | 3068 | 3036 |
| 3 | 1217 | 1218 | 1200 | 1288 | 1218 | 1296 | 1296 | 1218 |
| 6b | 652 | 652 | 653 | 652 | 652 | 605 | 652 | 652 |
| 7b | 3054 | 3054 | 3055 | 3036 | 3036 | 3054 | 3036 | 3036 |
| 8b | 1572 | 1572 | 1571 | 1572 | 1572 | 1625 | 1572 | 1572 |
| 14 | 1375 | 1375 | 1377 | 1375 | 1375 | 1572 | 1148 | 1375 |
| 15 | 1148 | 1148 | 1146 | 1148 | 1148 | 1144 | 1224 | 1148 |
| 18b | 1068 | 1068 | 1085 | 1085 | 1085 | 1067 | 1085 | 1085[a] |
| 19b | 1439 | 1439 | 1440 | 1439 | 1439 | 1437 | 1439 | 1439 |
| 20b | 3083 | 3083 | 3080 | 3080 | 3083 | 3083 | 3083 | 3083 |
| 10a | 866 | 886 | 885 | 891 | 886 | 882 | 886 | 886 |
| 16a | 374 | 374 | 374 | 375 | 374 | 374 | 375 | 374 |
| 17a | 981 | 981 | 1030 | 968 | 981 | 978 | 980 | 981 |
| 4 | 675 | 675 | 675 | 749 | 749 | 652 | 749 | 749 |
| 5 | 942 | 942 | 981 | 942 | 942 | 993 | 942 | 942[b] |
| 10b | 749 | 749 | 940 | 886 | 886 | 938 | 886 | 886 |
| 11 | 703 | 703 | 605 | 700 | 700 | 708 | 700 | 700 |
| 16b | 405 | 405 | 405 | 405 | 405 | 404 | 405 | 405 |

B. Pentadeuteropyridine (VI)

| Vibration | Ref. 10 | Ref. 11 | Ref. 12 | Ref. 14 | Ref. 15 | Ref. 16, 17 | Ref. 19 | Ref. 21 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 962 | 962 | 962 | 962 | 962 | 962 | 962 | 962 |
| 2 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2254 | 2293 | 2293 |
| 6a | 582 | 690 | 582 | 582 | 582 | 582 | 582 | 582 |
| 8a | 1530 | 1530 | 1530 | 1530 | 1530 | 1552 | 1530 | 1530 |
| 9a | 887 | 887 | 887 | 886 | 1143 | 886 | 887 | 887 |
| 12 | 1006 | 1006 | 1006 | 1006 | 823 | 1006 | 1006 | 1006 |
| 13 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2270 | 2272 | 2270 | 2270 |
| 18a | 823 | 823 | 823 | 823 | 1006 | 823 | 823 | 823 |
| 19a | 1340 | 1340 | 1340 | 1340 | 1340 | 1340 | 1340 | 1340 |
| 20a | 2254 | 2254 | 2254 | 2254 | 2254 | 2293 | 2254 | 2254 |
| 3 | 908 | 908 | 908 | 908 | 1006 | 1228 | 908 | 1043 |
| 6b | 625 | 625 | 625 | 625 | 582 | 625 | 625 | 625 |
| 7b | 2285 | 2285 | 2285 | 2285 | 2285 | 2254 | 2285 | 2285 |
| 8b | 1542 | 1542 | 1542 | 1542 | 1542 | 1530 | 1542 | 1542 |
| 14 | 1322 | 1322 | 1322 | 1322 | 1450 | 830 | 1322 | 1301 |
| 15 | 887 | 887 | 887 | 887 | 837 | 1006 | 887 | 887 |
| 18b | 833 | 833 | 833 | 833 | 823 | 833 | 833 | 833 |
| 19b | 1301 | 1301 | 1301 | 1301 | 1301 | 1301 | 1301 | 1228 |
| 20b | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 | 2293 |

Alternative assignments: *a* 1068; *b* 981 cm$^{-1}$.

*(continued)*

| Vibration | Ref. 10 | Ref. 11 | Ref. 12 | Ref. 14 | Ref. 15 | Ref. 16, 17 | Ref. 19 | Ref. 21 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10a | 690 | 713 | 690 | 690 | 690 | 690 | 690 | — |
| 16a | 329 | 329 | 329 | 329 | 371 | 329 | 329 | — |
| 17a | 798 | 798 | 798 | 798 | 798 | 798 | 798 | — |
| 4 | 625 | 582 | 625 | 567 | 567 | 567 | 625 | — |
| 5 | 762 | 690 | 762 | 823 | 833 | 823 | 823 | — |
| 10b | 567 | 762 | 567 | 762 | 760 | 762 | 762 | — |
| 11 | 530 | 530 | 530 | 530 | 530 | 530 | 530 | — |
| 16b | 371 | 371 | 371 | 371 | 329 | 371 | 371 | — |

The assignments proposed by Wilmshurst and Bernstein[14] and by Long and coworkers[18-20] are in very close agreement and are considered as the most plausible. They were therefore taken as the basis of the assignment for pyrylium in the preceding[1] and the present paper, and are included in table 2 for comparison.

*Table 2*

**Vibrational assignments for pyridine, pyrylium and their pentadeuterated derivatives ($cm^{-1}$)**

| Vibration | Symmetry $C_{2v}$ species | Pyridine | | | Pyrylium | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | III($h_5$)[14,19] | VI ($d_5$)[14,19] | Δν | I ($h_5$)[1] | V ($d_5$) | Δν |
| 1 | $A_1$ | 992 | 962 | 30 | 995 | 950 | 45 |
| 2 | | 3054 | 2293 | 761 | 3062 | 2394 | 668 |
| 6a | | 605 | 582 | 23 | 582 | 561 | 21 |
| 8a | | 1583 | 1530 | 53 | 1620 | 1574 | 46 |
| 9a | | 1218 | 887 | 331 | 1216 | 892 | 324 |
| 12 | | 1030 | 1006 | 14 | 1021 | — | — |
| 13 | | 3054 | 2270 | 784 | 3062 | 2342 | 720 |
| 18a | | 1068 | 823 | 245 | 1039 | 809 | 230 |
| 19a | | 1482 | 1340 | 142 | 1474 | 1350[a] | 124 |
| 20a | | 3036 | 2254 | 782 | 3016 | 2301 | 715 |
| 3 | $B_1$ | 1218 | 908 | 310 | 1216 | 944 | 272 |
| 6b | | 653 | 625 | 28 | 652 | 635[a] | 17 |
| 7b | | 3036 | 2285 | 751 | 3016 | 2362 | 654 |
| 8b | | 1572 | 1542 | 30 | 1557 | 1515 | 42 |
| 14 | | 1375 | 1322 | 53 | 1387 | 1359 | 28 |
| 15 | | 1148 | 887 | 461 | 1170 | 863 | 307 |
| 18b | | 1085 | 833 | 252 | 1060 | 822 | 238 |
| 19b | | 1439 | 1301 | 138 | 1412 | 1307 | 105 |
| 20b | | 3083 | 2293 | 790 | 3124 | 2394 | 730 |
| 10a | $A_2$ | 886 | 690 | 196 | — | — | — |
| 16a | | 374 | 329 | 45 | — | — | — |
| 17a | | 981 | 798 | 183 | — | — | — |
| 4 | $B_2$ | 749 | 625 | 124 | 779 | 656 | 123 |
| 5 | | 942 | 823 | 119 | 958 | 863 | 95 |
| 10b | | 886 | 762 | 124 | 850 | 770 | 80 |
| 11 | | 703 | 530 | 173 | 652 | 518 | 134 |
| 16b | | 405 | 371 | 34 | $<400$ | — | — |

[a] Shoulder

The assignment of the vibrational bands observed in the infrared spectrum of $d_5$-pyrylium perchlorate (Fig. 1) is indicated in Table 2 along with the assignments of the non-deuterated perchlorate I discussed in the previous paper.[1] That paper also contained the drawing of the infrared spectrum of I.

It is difficult to estimate the presence of a weak band in the range 950 — 1250 $cm^{-1}$ owing to the strong absorption of the perchlorate anion. Therefore vibration mode 12 is left unassigned. The planar vibrations of $A_2$ symmetry which are inactive in the infrared are also absent from table 2.

The good agreement with the pentadeuteropyridine spectrum and the fair correlation between the $\Delta\nu$ values (hydrogen-containing compound minus deutero analogue) for pyridine and pyrylium, apparent from table 2, gives a fair amount of confidence in these assignments. The spectrum of V contains four bands in the range of C—D stretching vibrations just as VI. However, this range is shifted to higher wavenumbers with 50—100 $cm^{-1}$. This effect, which is manifest, but to a lesser extent, by comparing the non-deuterated compounds I and III, is due to the lower electron density of carbon atoms in pyrylium than in pyridine. A different effect due to the same reason is the pronounced deshielding of hydrogens in pyrylium, apparent in the NMR spectra, and rationalized by theoretical calculations. [26,27]

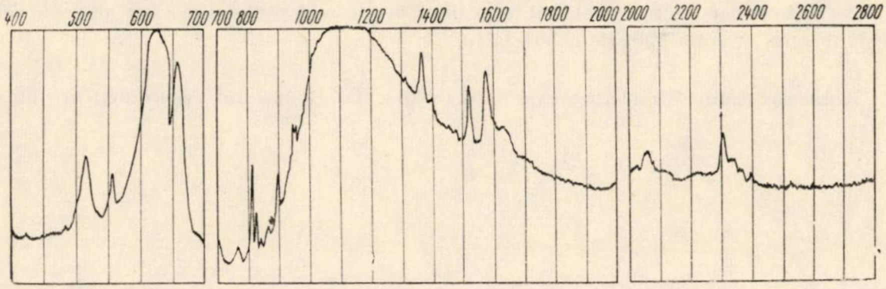


Fig. 1. — Infrared spectrum of pentadeuteropyrylium perchlorate in potassium bromide pellet.

*Note added in proof*. A recently published assignment[28] of the vibrational bands in the N-methyl-pentadeuteropyridinium is in agreement with the present data.

## EXPERIMENTAL PART

*Apparatus*. A three-prism double-beam infrared spectrophotometer Jena UR — 10 was employed. The calibration of wavenumbers was effected by comparison with the IR spectrum of polystyrene. Because of the low solubility of pyrylium perchlorate, only potassium bromide pellets or mulls could be employed.

*Preparation of $d_5$-pyrylium perchlorate*. The procedure is essentially that developed by Klages and Träger [5] for I. To commercial $d_5$-pyridine (Isokommerz) with 99.4% deuterium (5g) in 30 ml dry carbon tetrachloride, cooled at — 20°, 3.7 g chlorosulphonic acid was added drop-

---

[26] C. C. Renția, A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1193 (1966)
[27] G. V. Boyd, *ibid.*, **12**, 1133 (1967).
[28] E. Spinner, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1805 (1967).

wise for 45 min. The stirring was continued for 4 hrs longer at −15°, then the mixture of $d_5$-pyridine-N-sulphonic acid and $d_5$-pyridine hydrochloride was filtered off on a Jena G4 sintered glass filter, washed with carbon tetrachloride and then with ice-water for removing the hydrochloride. The $d_5$-pyridine-N-sulphonic acid was dried rapidly in vacuum over $P_2O_5$, yield 3.2 g, m.p. 168.°

Immediately afterwards, the acid was suspended in a cool (−2°) solution of 2.8 g NaOH in 14 ml water, stirred for 1/2 hr at 0°, then heated in a water bath at 55° for about one hour, until a sample dissolved completely in methanol, cooled again at 0° and filtered off after 20 min. The golden-brown sodium $d_5$-glutaconaldehyde enolate weighs 2.5 g and can be kept indefinitely in a dessicator.

To the suspension of the sodium enolate in 25 ml methanol cooled at −20°, a cooled (−20°) solution of 37.5 ml 70%-perchloric acid in 75 ml dry ether was added in one portion with external cooling. After the mixture had cooled again, the mixture was stirred for one hr in the cooling bath, then 40 ml cool dry ether were added and the mixture was left 30−40 hrs in the refrigerator. The product was filtered off on a sintered glass filter and washed with dry ether. Yield 0.255g, slightly brown crystals.

The product can be recrystallized from 100% acetic acid containing a few drops of 70%-perchloric acid, or from 52% perchloric acid.

*Acknowledgement.* Thanks are expressed to Mrs. E. Romaş for recording the infrared spectra.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

LA REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana** S. A. Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogata ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac** Ltd., 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi—Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mangolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbone ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 397 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslavenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1968

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

PRINTED IN ROMANIA

1968 nr. 4

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), I$^{er}$ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II$^{e}$ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III$^{e}$ vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, **Phytochimie**), IV$^{e}$ vol.

P. SPACU et collab., **Compuşii intermetalici** (Composés intermétalliques).

43426

I. P. „Informaţia" — c. 6100

Lei 12

F1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 2
Février 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 13, 133–250 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, P$^{r}$ G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

F1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

1883

Tome 13, N° 2 Février 1968

Page

O. RADOVICI and E. ROMAN, The effect of some N-cetyl-β-picolinium salts on the corrosion of iron in sulfuric acid solutions . . . . . . . . . . . 135–138

D. CISMARU and AL. FRUMA, Hydrogen chemisorption on finely dispersed platinum supported on $Al_2O_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 139–145 ✓

Z. SIMON, FR. MIHAI and R. NUŢIU, Hückel molecular orbitals of 5-nitrobarbituric acid (dilituric acid) tautomers and valence bond structures . . . 147–154

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER et CORNELIA MATEESCU, Contribution à l'étude de l'effet du solvant et du salin sur la vitesse d'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 155–161

VERONICA BREZULEANU and A. IVANOV, The calculus of electrostatic matrix elements for the tetragonal symmetry . . . . . . . . . . . . . 163–173

FLORENTINA AVRAMESCU, Studies on furfural. XLII. Solid-liquid phase equilibria in binary systems of furfural, monofurfurylidene-acetone and difurfurylidene-acetone . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 175–178 ✓

RALUCA RIPAN et A. ŞUTEU, L'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. II. L'utilisation du phosphomolybdovanadate de nitron comme échangeur d'électrons . . . . . . . . . . . . . . . . 179–184 ✓

S. TĂTARU, Electrolyse de l'or des solutions de thiourée . . . . . . . . . . 185–189 ✓

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, Untersuchungen über die Extraktion von Eisen aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. III. Über Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat . . . . . . . . . . . . . . . . 191–208

C. LITEANU et MARIA MIOŞCU, L'utilisation des membranes pour l'indication du point d'équivalence. III. Membranes en papier-parchemin imprégnées de précipités des cations alcalino-terreux . . . . . . . . . . . . . . . . 209–218

J. ZAMFIR et M. SZABO, L'analyse des mélanges d'anions de soufre marqués avec $^{35}S$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 219–223 ✓

G. FURNICĂ, La rétention de l'anion $^{131}I$ par des échangeurs d'ions inorganiques 225–230 ✓

A. T. BALABAN, C. C. RENŢIA and E. CIUPITU, Chemical graphs. VI. Estimation of the relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 231–247

*COMPTES RENDUS* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 249–250

Rev. Roumaine Chim. 13, 133–250 (1968), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 135–138 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS 1883

# THE EFFECT OF SOME N-CETYL-β-PICOLINIUM SALTS ON THE CORROSION OF IRON IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

O. RADOVICI and E. ROMAN

**Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi, 31**

*Received June 29, 1967*

**The electrochemical behaviour of iron in deaerated sulfuric acid solutions in the presence and in the absence of N-cetyl-β-picolinium chloride, bromide and iodide in a concentration of 0.1% has been investigated.**

## INTRODUCTION

Many investigations were carried out in order to understand the reaction mechanism of corrosion inhibitors. It was found that the adsorption of these compounds on the metallic surface is a necessary condition of their action. The extent and nature of the effect of the adsorbed molecules on the corrosion of iron in acid solutions are determined by their influence on the electrochemical reactions (the hydrogen overvoltage and metal ionization reaction). In agreement with electrode kinetics equations, this change is mainly represented by the appearance of the adsorption potential $\Psi_1$[1]

$$i_k = k' [H_3O^+] \exp \left\{ -\frac{F}{RT} [\alpha \varphi_c + (1-\alpha) \Psi_1] \right\} \tag{1}$$

in the case of cathodic reaction of the hydrogen ion discharge, and

$$i_a = k'' \exp \left\{ \frac{F}{RT} 2\beta (\varphi_a - \Psi_1) \right\} \tag{2}$$

in the case of the anodic reaction of metal ionization, where $\alpha$ and $\beta$ are constants.

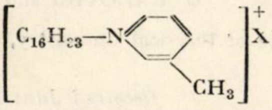
The present work studies the corrosion inhibition of iron in $H_2SO_4$ solutions by N-cetyl-β-picolinium salts and the aim of this work is to know which electrode process is influenced by the adsorption of these compounds.

---

[1] Z. A. Jofa, "2-ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de corrosion", Comptes rendus, I, Ferrara, 1966, p. 93.

## EXPERIMENTAL

Particular attention was devoted to the pretreatment of the electrodes. Initially, the pure iron was polished with metallographic paper and degreased in benzene. The electrodes were sealed in glass under hydrogen atmosphere so that the oxidation of pure electrode surface might be avoided. Before introduction into the working solution, the electrode was electrochemically polished with a mixture of $HNO_3$ and $(CH_3CO)_2O$. Filiform electrodes of 20 mm² area were used in all experiments.

The 3% $H_2SO_4$ solutions were preelectrolysed so that the impurities might be removed. The N-cetyl-β-picolinium pure salts  were used as corrosion inhibitors. The solutions were deaerated by bubbling pure argon for four hours.

The electrochemical experiments were performed in a glass cell (figure 1) with cathode and anode separated compartments. A platinum electrode was used as auxiliary electrode.

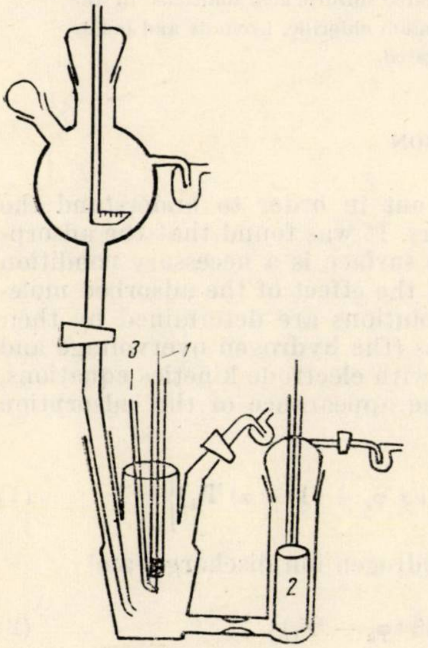


Fig. 1. — Working cell.
*1*, Test electrode; *2*, auxiliary electrode; *3*, Luggin capillary.

*Table 1*

**The Tafel slopes of the cathodic curves and the corrosion currents**

| | Solution | $b_+$ mV | $i_c$ mA/cm² |
|---|---|---|---|
| 1 | $H_2SO_4$ 3% | 126.7 | $0.80 \cdot 10^{-1}$ |
| 2 | ,, +0.1% RCl | 175 | $0.32 \cdot 10^{-1}$ |
| 3 | ,, +0.1% RBr | 191 | $0.2 \cdot 10^{-1}$ |
| 4 | ,, +0.1% RI | 141.7 | $0.033 \cdot 10^{-1}$ |

Potentials were determined against a saturated calomel electrode.

The potential sweep method was used in order to determine the inhibitor efficiency. The sweep of 100 mV/min was obtained by means of Taccusel potentiostatic instrumentation. The block scheme of the apparatus is shown in figure 2.

All the experiments were carried out in a thermostated bath at 20±1°.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The cathodic and anodic behaviour of pure iron in 3% $H_2SO_4$ solutions in the presence and absence of 0.1% N-cetyl-β-picolinium salts is exemplified in figures 3 and 4.

The results are in agreement with the studies of the action of the organic compounds $[R_4Y]^+$ (Y = N, As, P) on the corrosion of iron in acid solutions.[2] From the curves one may conclude that these compounds influence only the cathodic process producing an increase of the hydrogen overvoltage.

---

[2] Z. A. Jofa, V. V. Batrakov and Cho Ngok-Ba, *Electrochim. Acta*, **9**, 1945 (1964).

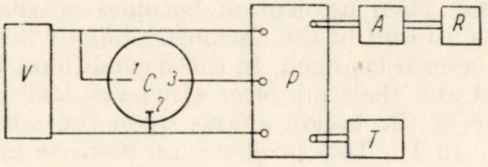


Fig. 2. — The block scheme of the apparatus.
C, Polarization cell; P, potentiostat; V, voltmeter; T, sweep generator; A, amplifier; R, recorder.

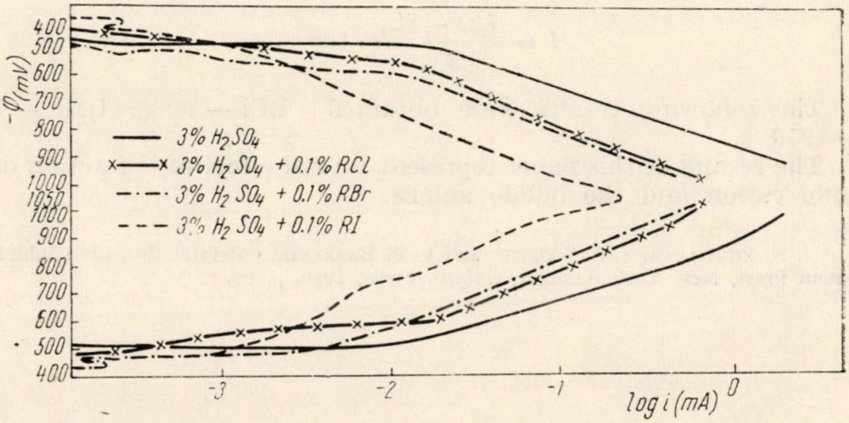


Fig. 3. — Cathodic curves in the absence and in the presence of inhibitors.

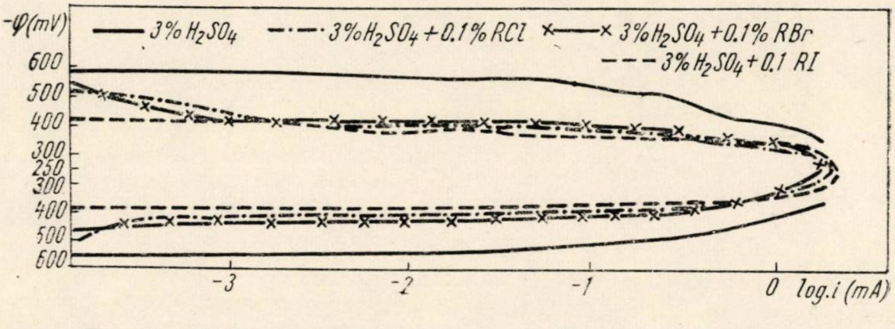


Fig. 4. — Anodic curves in the absence and in the presence of inhibitors.

The Tafel slopes of the cathodic curves and the corrosion currents $i_{cor}$ are shown in table 1.

The compounds of the cationic type are poor inhibitors because of the repulsion forces. Their adsorption becomes possible in the presence of halide anions. As a result of the chemosorption of the anions, the structure of the double layer is changed. In these conditions, the organic cations are easily adsorbed and their inhibitor efficiency increases. [3]

The influence of the halide anions upon the adsorption of cations increases from $Cl^-$ to $I^-$. This produces an increase in Tafel slope and a decrease of the corrosion current.

The adsorption of anions also produces a shift of the corrosion potentials towards the positive values: from 520 mV for $H_2SO_4$ – to 498 mV for $H_2SO_4 + RCL$, to 461 mV for $H_2SO_4 + RBr$, to 437 mV for $H_2SO_4 + RI$.

The results allow the calculation of the inhibitor efficiency, according to the following relation

$$I = \frac{i_{cor} - i'_{cor}}{i_{cor}} \cdot 100 \qquad (3)$$

The following results were obtained: RCl – 60%, RBr – 75%, RI – 95.8%.

The results of this paper represent a total effect of the action of the organic cation and the halide anions.

[3] I. N. Poutilova, S. A. Balezin and V. P. Barranik, "Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, New York, London, Oxford, Paris, 1960, p. 60.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 130-145 (1968)

# HYDROGEN CHEMISORPTION ON FINELY DISPERSED PLATINUM SUPPORTED ON $Al_2O_3$

D. CISMARU and AL. FRUMA

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roșie, 23

*Received July 4, 1967*

Hydrogen chemisorption was studied at 25°, under pressures of $4 \times 10^{-2} - 170$ Torr in order to determine the dispersion degree of platinum supported on $Al_2O_3$. With a catalyst containing 0.343 % platinum, it was found that the average value of ratio adsorbed H atom/Pt atom is 0.973. The results of hydrogen chemisorption on platinum are interpreted according to the two following hypotheses: the formation of a two-dimensional compact monolayer or the formation of a three-dimensional layer of platinum atoms on alumina. In order to characterize the dispersion degree of the platinum supported on alumina, the H/Pt ratio experimentally found is conclusive. The equation of the Langmuir isotherm is valid at the temperature and within the range of the above mentioned pressures.

An important characteristic, capable of influencing the heterogeneous catalysis, is the catalyst's active area. The measurement of this area was made by several methods, based on the chemisorption of some gas molecules, as well as by X-ray diffraction and electron diffraction.

The chemisorption method, by far the most used, is based on the hypothesis, which, moreover is difficult to be checked, that the adsorbed molecules or atoms form a monolayer on the adsorbent surface and that their number and the number of adsorbent atoms are in simple relationship to each other. As a consequence, this method is not of a general character. However, there are cases when it is worth taking into account.

Thus, if a metal is only dispersed in small amounts on the support, and if the dispersion degree is too large for the X-ray measurement method (particles smaller than 50 Å), the chemisorption technique is competitive with the electron diffraction technique for determining the surface area.

That is why this method has enjoyed and lately again enjoys particular attention from investigators.

The first results of such measurements were given by Bereskov and Karnaukhov, [1] who applied the method of the hydrogen preferential chemisorption in order to determine the dispersion degree of platinum on silicagel. The crystallite dimensions computed from the specific area of the metal were smaller than 40 Å. Several reiterated researches, [2-13] the results of which were published since 1960, brought new contributions concerning the efficiency of this method in determining platinum dispersion on various supports, especially on alumina. Some of these authors [2,3] consider that the chemisorption method gives good results for the dispersion degree even when the platinum crystallites are smaller than 50 Å. For crystallites of 50—1000 Å, the results yielded by both chemisorption and the X-ray methods agree. [2-8] For larger sizes, the results of the hydrogen chemisorption method are practically equal to those of the B.E.T. [3] method, making use of hydrogen adsorption. At larger dispersion degrees, with crystallites smaller than 50 Å, it was found that the results obtained by the hydrogen chemisorption method are comparable with those obtained by the electron diffraction method. [13]

---

[1] G. K. BERESKOV and A. P. KARNAUKHOV, *Zhur. fiz. Khim.*, **26**, 1814 (1952).

For catalysts with a very small platinum content and for sinterized catalysts of small surface area, the dispersion degree measurement [6,13,14] of the deposited platinum was tested by a more responsive method consisting of oxygen adsorption followed by hydrogen reduction. In such a case, a consumption of three hydrogen atoms should be considered for every platinum atom.

In order to obtain these results, it is necessary to admit a few hypotheses on the nature and properties of the exposed crystallographic faces. None of these hypotheses has, so far, been experimentally ascertained.

Most papers deal with the hydrogen chemisorption at temperatures of 200—250° and pressures of 90—250 Torr. But hydrogen is probably also absorbed by platinum at these temperatures. Spenadel and Boudart estimate that hydrogen absorption by platinum, at 250° and at a pressure of 240 Torr, is of about 10%.

It would be interesting to study this phenomenon under other temperature and pressure conditions too.

In order to avoid hydrogen adsorption on platinum, temperatures lower than those specified in similar works should be used. According to Gruber's indications, [6] that hydrogen does not display any measurable physical adsorption at room temperature, and therefore only chemisorption exists, we chose the room temperature (25°) as working temperature and the $4 \times 10^{-2}$—170 Torr pressures as working pressures.

---

[2] L. Spenadel and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **64**, 204 (1960).

[3] S. F. Adler and J. Keavney, *J. Phys. Chem.*, **64**, 208 (1960).

[4] A. G. Mills, S. Weller and E. B. Cornelius, "Actes 2e Congr. Intern. de Catalyse", Paris, 1960, 2; Ed. Technique, Paris (1961), p. 2221.

[5] S. F. Adler, R. A. Hermann, M. S. Goldstein and R. M. De Baun, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2189 (1961).

[6] H. J. Gruber, *J. Phys. Chem.*, **66**, 68 (1961).

[7] T. R. Hughes, R. J. Houston and R. Sieg, *Ind. Eng. Chem. Process Design*, **1**, 96 (1967).

[8] C. R. Adams, K. P. Benesi, R. Curtis and R. Meisenheimer, *J. Catalysis*, **1**, 366 (1962).

[9] P. Debye and B. Chu, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1021 (1962).

[10] B. Chu, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1916 (1963).

[11] W. Hall and F. Intinsky, *J. Catalysis*, **2**, 516 (1963).

[12] H. Maat and L. Moscou, "Proc. of the Third International Congress on Catalysis", Amsterdam 1964, vol. II, Ed. North Hall, Amsterdam 1965, p. 1227.

[13] J. Benson and M. Boudart, *J. Catalysis*, **4**, 704 (1965).

[14] H. Chon, R. Fisher, E. Tomeszko and J. Aston, "Actes 2e Congr. Intern. de Catalyse", Paris 1960, I, Ed. Technique, Paris, 1961, p. 217.

## EXPERIMENTAL

A glas volumetric apparatus was used for measuring the gas-solid adsorption according to Wagener,[15] adapted for the study of hydrogen chemisorption on finely dispersed metals upon a support, as shown in figure 1. The equipment consists of : thermal and ionization gauge tubes for vacuum measurements, a mercury gauge, a test cell, a gas vessel and a diffusion pump connected to a preliminary vacuum pump. The calibration of the reaction cell was made with water. The hydrogen for both adsorption and reduction was commercial hydrogen purified by adsorption and desorption on spongy palladium. The catalyst used was a catalyst S.B.K (Sinclair Baker Catalyst) for catalytic reforming, formed of platinum on alumina backing, with a 0.343% platinum content. The catalyst surface area, as measured by the B.E.T. method was 379 $m^2/g$. *

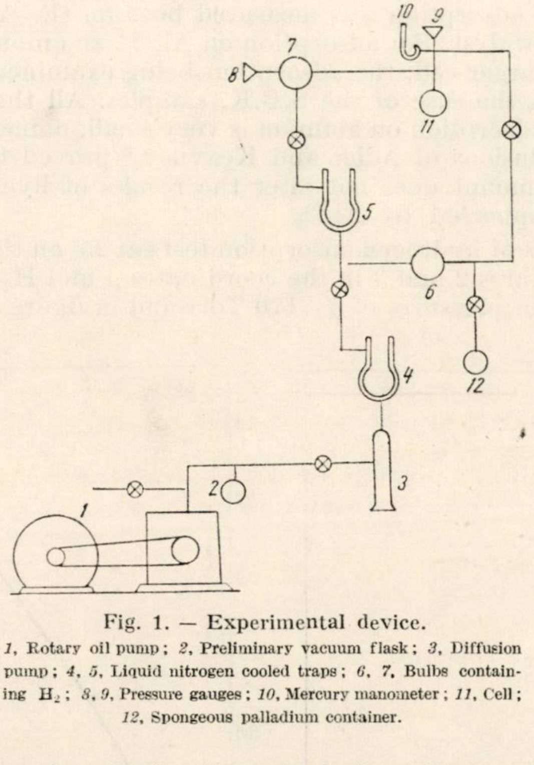


Fig. 1. — Experimental device.

*1*, Rotary oil pump; *2*, Preliminary vacuum flask; *3*, Diffusion pump; *4*, *5*, Liquid nitrogen cooled traps; *6*, *7*, Bulbs containing $H_2$; *8*, *9*, Pressure gauges; *10*, Mercury manometer; *11*, Cell; *12*, Spongeous palladium container.

For chemisorption, 1 g of catalyst was used.

Before measuring the chemisorption, the reaction cell was cut off from the apparatus, the necessary amount of catalyst was introduced and then the cell was connected again to the apparatus by glass fusion.

The sample was heated at 500° and hence degased during 5 hours in a $5\times10^{-6}$ Torr vaccum. Next, hydrogen was introduced at a pressure of 760 Torr, and at 500°. After a few hours degasing was again applied under the same conditions as above (500° and $5\times10^{-6}$ Torr). After 24 hours, the vacuum was still of $1\times10^{-4}$ Torr.

---

* Value obtained by the Institute for Petroleum Research and Processing (ICPŢ) Ploieşti.

[15] S. WAGENER, *J. Phys. Chem.*, **60**, 567 (1956); **61**, 267 (1957).

When reduction and degasing were completed, the sample was cooled, the cell temperature was maintained at 25°±2° by isolation and then the hydrogen for the chemisorption was introduced at the predetermined pressure. The measurements were made at the pressure of $4\times10^{-2}$; $5.3\times10^{-2}$; $8\times10^{-2}$; $5\times10^{-1}$; 5; 20; 50; 67; 98; 170 Torr.

## RESULTS AND DISCUSSION

Hydrogen adsorption was measured both on the $Al_2C_3$ support and on the S.B.K. catalyst. For adsorption on $Al_2O_3$, an amount of 10 g $\gamma Al_2O_3$ was used, in a larger cell, the adsorption being examined under the same conditions as in the case of the S.B.K. samples. All the tests led to the result that the adsorption on alumina is very small, namely 0.0017 $cm^3H/g$ $Al_2O$. The conclusions of Adler and Keavney[3] proved to be correct and therefore this amount does not alter the results of hydrogen adsorption on platinum supported by $Al_2O_3$.

The results of hydrogen adsorption tests at 25° on the S.B.K. catalyst are shown in figures 2 and 3 in the coordinates $\mu$ mol $H_2$ ads./g — p Torr, i.e: in figure 2 for pressures of 5—170 Torr and in figure 3 for pressures of $4\times10^{-2}$—$5\times10^{-2}$ Torr. One can see that the adsorption is spontaneous at all pressures. Even 30 minutes later, no increase in the adsorbed amount could be observed. The absorbed amount of hydrogen per gram of catalyst increases with the pressure i.e. for values from $4\times10^{-2}$ Torr to 67 Torr. For pressures higher than 67 Torr, the adsorption does not increase any more and remains constant. A saturation adsorption for the catalyst area was thus reached. Trying to apply Langmuir's isotherm for the adsorption

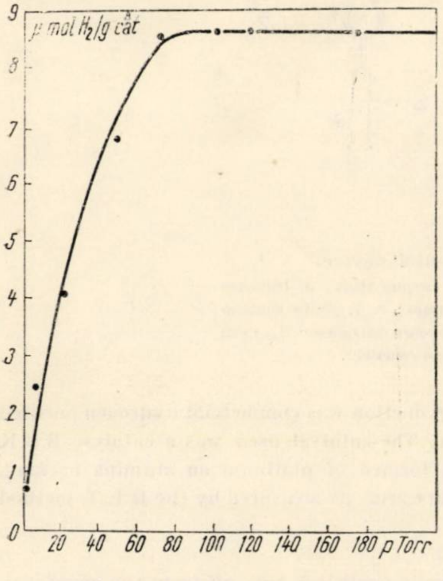


Fig. 2. — Adsorption isotherm.

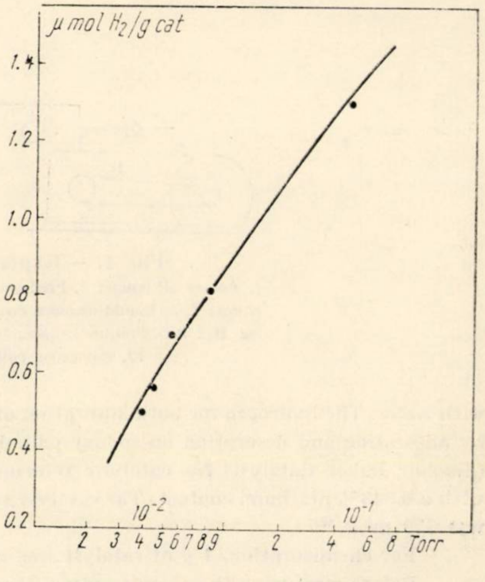


Fig. 3. — Adsorption isotherm.

of hydrogen, considered to be dissociated[16, 17] on the platinum in the form $1/v = 1/vm + 1/vmbp^{1/2}$, where $v$ is the absorbed hydrogen volume, $vm$ the saturation volume of a monoatomic layer, $b$ a constant and $p$ the hydrogen pressure, the diagram $1/v - 1/p^{1/2}$ in figure 4 was obtained.

On the straight line $1/v - 1/p^{1/2}$, all the points corresponding to our working pressure are satisfactorily placed. The $vm$ value could be deduced from the intersection of this line with the $1/v$ axis; $1/vm = 0.016$ was found.

Under the hypothesis that the adsorption follows the Langmuir isotherm equation, one can proceed to the computation of the area fraction of the covered platinum support, i.e. of the ratio $\theta = v/m$. At saturation, this value is found to be $\theta = 0.99$. By computing the H/Pt ratio, the saturation value is found to be H/Pt = 0.978, therefore a hydrogen atom for a platinum atom.

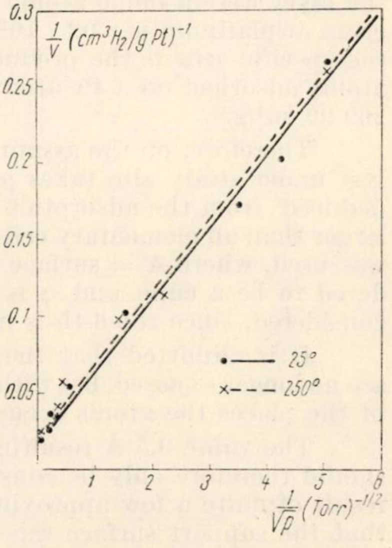


Fig. 4. – Adsorption isotherm.

We can now compute the area per platinum gram in the following two hypotheses: *1.* that the platinum covers the support as atoms in a compact form, therefore as one are more two-dimensional layers; *2.* that the platinum atoms form three-dimensional layers.

In the first hypothesis one can proceed to the area computation per gram of platinum, by taking into account the radius of the platinum atom. We shall consider this radius to be 1.39 Å.[18] If we consider now all the atoms placed adjacently in a 1 cm long row, we shall find that $n = 1 \times 10^8/2.78 = 3.63 \times 10^7$ atoms. An area of 1 cm², will therefore have $N = \frac{n^2}{\text{cm}^2} = (3.63 \times 10^7)^2/\text{cm}^2 = 1.31 \times 10^{15}$ atoms/cm². The area expressed in m² per platinum gram is $6.02 \times 10^{23}/195.09 \times 1.31 \times 10^{19} = 234$ m²/g. By making use of the ratio H/Pt = 0.978, the effective area will result as 234 m²/g.0.978 = 229 m²/g Pt.

All these computations are however affected if we assume that the platinum deposit takes the form of a perfect and continuous monolayer, without the interference of some factors due to the supporting surface.

According to the second hypothesis, the Spenadel-Boudart approximation,[2] might be used for the computation of the exposed platinum area, considering that on the support surface platinum crystals (elementary cells) are formed instead of a mono-atom layer. In such a case, one can admit that the facets with index 100 and 110 of these crystals are equally

---

[16] P. Elen, *Adv. Catalysis*, **1**, 176 (1948).

[17] J. Beer, *Adv. Catalysis*, **8**, 68 (1956).

[18] L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Third Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p. 403.

exposed to hydrogen chemisorption and one can pass on to the computation of the area by considering that the mean density of the places occupied by the platinum atoms is equal to $1.12 \times 10^{15}$ places/cm$^2$, as if the layer were a mono-atomic layer. It results that the area covered by a gram of platinum is $6.02 \times 10^{23}/195.09 \times 1.12 \times 10^{19} = 276$ m$^2$/g Pt. Hence, the specific area is the product of this value by the number of hydrogen atoms adsorbed on a Pt atom; in our case this was found to be equal to 269.92 m$^2$/g.

Therefore, on the assumption that hydrogen adsorption on the catalyst under study also takes place on every Pt atom, the crystal size was deduced from the adsorption and its value was found to be 9.5 Å, hence, larger than an elementary cell where the edge is 3.9 Å. Relation $A = 5/\rho d$ was used, where $A$ = surface area/g Pt, *d* is the edge of the crystal considered to be a cube and $\rho$ is the platinum density. 5 of the 6 facets are considered, since the 6-th is in contact with the support.

It is admitted that the error due to the fact that platinum atoms are no longer exposed, lies within the computation error of the mean density of the places the atoms occupy on a cm$^2$.

The value 9.5 Å resulting for the dimension of the platinum crystal should therefore only be considered subject to verification, since it is the result of quite a few approximations. Moreover, the fact should be stated that the support surface was considered as devoid of any influence whatever as regards the depositing of the catalyst.

Both the experimental and the computed results for the S.B.K. catalyst are shown in table 1. In the last column (7) of this table the size of the platinum crystal is given as computed on the assumption of the formation of a threedimensional layer.

*Table 1*

**Computed and experimental data**

| *p* (mm Hg) 1 | Amount of ads. $H_2$ at mmol/g Pt equilibrium 2 | Exp. ads. $H_2$ comp. at the mmol/g Pt equilibrium 3 | H atoms / Pt atoms 4 | Langmuir ads. isoth. $\theta = v/vm$ 5 | Comp. area m$^2$/g Pt 276 H/Pt 6 | Comp. Pt granule size $d = 5/A\rho$ in Å 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $4 \times 10^{-2}$ | 0.148 | 0.158 | 0.059 | 0.058 | — | — |
| $4 \times 4 \times 10^{-2}$ | 0.193 | 0.167 | 0.065 | 0.064 | — | — |
| $5 \times 3 \times 10^{-2}$ | 0.203 | 0.192 | 0.080 | 0.079 | — | — |
| $8 \times 10^{-2}$ | 0.238 | 0.229 | 0.094 | 0.093 | — | — |
| $5 \times 10^{-1}$ | 0.378 | 0.448 | 0.149 | 0.148 | — | — |
| 5 | 0.728 | 0.893 | 0.288 | 0.285 | — | — |
| 20 | 1.202 | 1.248 | 0.476 | 0.470 | — | — |
| 50 | 1.993 | 1.984 | 0.790 | 0.780 | — | — |
| 67 | 2.499 | 2.359 | 0.990 | 0.978 | 269.92 | 9.5 |
| 98 | 2.499 | 2.499 | 0.990 | 0.978 | 269.92 | 9.5 |

The survey of these results leads to the conclusion that platinum is very dispersed on the surface, as deduced from the experimental value obtained for ratio H/Pt (table 1, col. 4). In our opinion, this ratio could be very successfully used for characterizing platinum dispersion degree.

To find the value of this ratio it is not even necessary to admit that hydrogen adsorption has to follow the Langmuir adsorption isotherm; the condition of reaching the saturation adsorption is sufficient.

For comparison of the results, experiments have been made at 250°, in the same pressure range. The results are shown in figure 4 in coordinates $\frac{1}{v}$ $(\mathrm{cm}^3\mathrm{H}_2/\mathrm{g\ Pt})^{-1}$ — $\frac{1}{p^{1/2}}$ $(\mathrm{Torr})^{-1/2}$ at 25°—250°.

Consequently, hydrogen adsorption on supported platinum appears as being influenced neither by platinum nor by the support in the 25°—250° range.

## CONCLUSIONS

The technique of hydrogen chemisorption proves to be useful for determining platinum dispersion on supports formed of metallic oxides, in our case $Al_2O_3$. Our results corroborate the results obtained by other authors in similar studies, though under other conditions. We found that within an extended range of pressures (pressures of about $10^3$ lower than the saturation pressure) and at the temperature of 25°, the equation of the Langmuir isotherm is perfectly applicable to the phenomenon of hydrogen adsorption on platinum supported by alumina. In order to determine the dispersion degree of platinum supported by alumina, we consider that the ratio H/Pt can be successfully used. This characteristic only implies that the saturation adsorption should be reached and the hypothesis that the hydrogen adsorbed on platinum atoms be atomic.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 139—145 (1968)

To find the value of this ratio it is not even necessary to find that hydrogen adsorption has to follow the Langmuir dissociative isotherm; the condition of measuring the saturation adsorption is sufficient.

For comparison of the results, experiments have been made at 250° in the same pressure range. The results are shown in figure 1 in coordinates [illegible]

Consequently, hydrogen adsorption on supported platinum appears as being influenced neither by platinum nor by the support in the 25°–250° range.

CONCLUSIONS

The technique of hydrogen chemisorption proves to be useful for determining platinum dispersion on supports formed of metallic oxides, in our case $Al_2O_3$. Our results corroborate the results obtained by other authors in similar studies, though under other conditions. We found that within an extended range of pressures (pressures of [illegible] lower than the extraction pressure) and at the temperature of 25°, the equation of the Langmuir isotherm is perfectly applicable to the phenomenon of hydrogen adsorption on platinum supported by alumina. In order to determine the dispersion degree of platinum supported by alumina, we consider that the ratio H:Pt can be successfully used. This [illegible] implies that the saturation adsorption should be reached and the hypothesis that the hydrogen adsorbed on platinum atoms be atomic.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 147–154 (1968)

# HÜCKEL MOLECULAR ORBITALS OF 5-NITROBARBITURIC ACID (DILITURIC ACID) TAUTOMERS AND VALENCE BOND STRUCTURES

Z. SIMON, FR. MIHAI and R. NUŢIU

University of Timişoara, Department of Chemistry, Timişoara, Bd. V. Pârvan, 4

*Received July 6, 1967*

The molecular orbitals are computed according to the simple HMO method for the various hypothetical tautomeric structures of the 5-nitrobarbituric (dilituric) acid and for its univalent anion. The results of the computations are used to estimate the relative stabilities of these structures. The HMO computation gives the highest stability for the tautomer with enolic structure (2,6 diketo-4-hydroxy-5-nitro-tetrahydropyrimidine) and for the respective anion (deprotonated at the enolic hydroxyl group). The first three transitions of 5,5-nitro-ethyl-barbituric acid and the dilituric anions are also computed in satisfactory concordance with observed maxima in the UV spectrum.

5-Nitrobarbituric acid, a reagent used for the dosage of metals and organic bases [1,2] may exist in three ionization stages, as shown by the existence of dibasic and tribasic salts, [3,4] and by UV-spectral studies. [5] X-ray studies by Bolton [6] show the anhydrous 5-nitrobarbituric acid to be 2,6-dioxo-4-hydroxy-5-nitro-tetrahydropyrimidine while those of Craven *et al.* [7] indicate that the trihydrate (as obtained in syntheses) is an aci-nitro tautomer. In a previous paper [8] UV and IR studies confirmed the existence of the two structures of Bolton and Craven and the fact that the structure of 5-nitrobarbituric acid in solution is modified with the changes of pH.

In this paper a HMO study concerning the tautomeric structures of 5-nitrobarbituric acid and the univalent anion is performed in order to estimate the relative stabilities of the theoretically possible tautomers, the percentage of nitro and aci-nitro VB-structures in the stable tautomers, and the relative positions of the UV maxima for some of these tautomers.

---

[1] H. Fredholm, *Z. analyt. Chem.*, **104**, 400, (1936).

[2] F. Mihai, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 617 (1966).

[3] A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **127**, 214 (1863).

[4] A. Schlieper, *Liebigs Ann. Chem.*, **156**, 24 (1872).

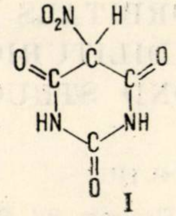
[5] A. Berlin, M. E. Taylor and R. J. Robinson, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 427 (1961).

[6] W. Bolton, *Acta Cryst.*, **16**, 950 (1963).

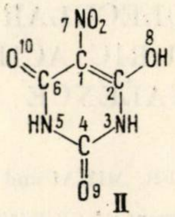
[7] B. M. Craven, S. Martinez-Carrera and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **17**, 891 (1964).

[8] F. Mihai and R. Nuţiu, *Rev. Roumaine Chim.* **13**, 39 (1968).

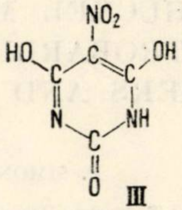
The tautomeric structures considered for the 5-nitro-barbituric acid and for the anion are


O₂N
H
C
O
C
C
O
HN
NH
C
O

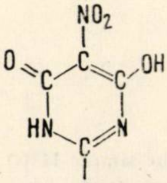
I


7 NO₂
8
10
O
C
OH
6
1
2
C
C
HN 5
4
3 NH
C
O 9

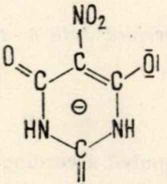
II


NO₂
HO
C
OH
C
C
N
NH
C
O

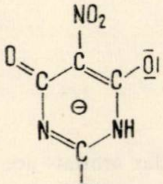
III


NO₂
O
C
OH
C
C
HN
N
C
OH

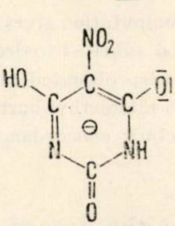
IV


NO₂
O
C
Ō|
C
C
⊖
HN
NH
C
OH

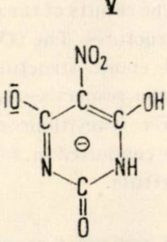
V


NO₂
O
C
Ō|
C
C
⊖
N
NH
C
OH

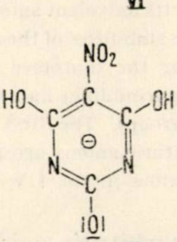
VI


NO₂
HO
C
Ō|
C
C
⊖
N
NH
C
O

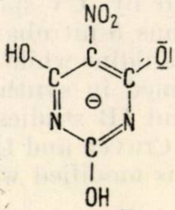
VII


NO₂
|Ō
C
OH
C
C
⊖
N
NH
C
O

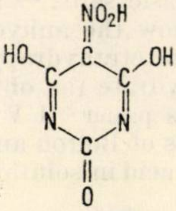
VIII


NO₂
HO
C
OH
C
C
⊖
N
N
C
|Ō|

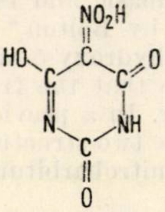
IX


NO₂
HO
C
Ō|
C
C
⊖
N
N
C
OH

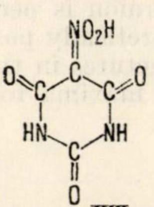
X


NO₂H
HO
C
OH
C
C
⊖
N
N
C
O

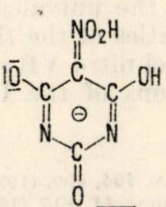
XI


NO₂H
HO
C
O
C
C
N
NH
C
O

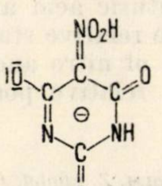
XII


NO₂H
O
C
O
C
C
HN
NH
C
O

XIII


NO₂H
|Ō
C
OH
C
C
⊖
N
N
C
O

XIV


NO₂H
|Ō
C
O
C
C
⊖
N
NH
C
O

XV

The simple Hückel molecular orbital method was adopted in this study because it is much used in comparing stabilities and spectra of related substances. The numbering of atoms implied in molecular orbitals is shown on structure II. The Hückel parameters α and β for heteroatoms were taken as recommended by Streitwieser. [9] The nitro-group was considered as a heteroatom with a single free orbital as in note, [10] and for the sake of consistency, the aci-nitro-group was considered also as a heteroatom, with a higher electronegativity than pyridinic nitrogen (because of the electron withdrawing tendency of the two oxygen atoms), with one π-orbital and one π-electron. The α and β parameters used, are given in table 1, and the molecular orbitals for the (most stable) structures in table 2.

*Table 1*

**Hückel parameters for heteroatoms in the tautomeric structures of 5-nitrobarbituric acid**

| Coulomb integrals | Exchange integrals |
|---|---|
| $\alpha_0 = \alpha + 2\ \beta$ | $\beta_{C-C\ (cycle)} = \beta_{C-N\ (cycle)} = \beta$ |
| $\alpha_N = \alpha + 0.5\ \beta$ | $\beta_{C=O} = 1.4\ \beta$ |
| $\alpha_{NH} = \alpha + 1.5\ \beta$ | $\beta_{C-O} = 0.8\ \beta$ |
| $\alpha_{NO_2} = \alpha - 0.4\ \beta$ | $\beta_{\underline{C\cdots O}} = 1.1\ \beta$ |
| $\alpha_{NO_2H} = \alpha + \beta$ | $\beta_{C-NO_2} = 0.7\ \beta$ |
|  | $\beta_{C=NO_2H} = \beta$ |

The percentage of the aci-nitro VB-structure was set equal to the $C_1{-}NO_2$ double bond order multiplied by 100. Spectral transition energies were set equal to differences between high occupied and low empty orbitals with the usual spectral value for the exchange energy integral, $\beta = -25000\ \text{cm}^{-1}$.

The relative stabilities of tautomeric structures were estimated as follows. First resonance energies ($R$) were computed as differences between π-electron energy of the respective tautomeric structure and the energy of π-electrons localized on atomic orbitals and double bonds corresponding to the most stable VB-structure. The value $\beta = -20$ kcal/mol recommended by Coulson [11] was used for this purpose. The resonance energy of $-23.5$ kcal/mol (1.173 β) was added for the $NO_2$-group, calculated as a difference between nitromethan atomization enthalpy [12] and the sum of bond energies after Carapetiants.[13]

The sum $\Sigma\varepsilon_i$ of bond energies after Carapetiants, was added to the resonance energy calculated as above for the bonds in the most stable VB-structure. Also, for each hydrogen bond which can be formed between enolic hydroxyl groups in ortho position and the oxygen atoms of the

---

[9] A. Streitwieser jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley, New-York, 1961, Chap. 5, § 2.

[10] A. T. Balaban, L. Bărlădeanu, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **19**, 2199 (1963).

[11] C. A. Coulson, "Valence", Clarendon Press, Oxford 1953 chap. 9.

[12] . * . Handbook of Chemistry and Physics", vol. 2, Ed. 37, Rubber Co. 1956/1957, p. 1691.

[13] M. H. Carapetiants, "Kimicheskaia Termodinamika" Goskhimizdat, Moscow, 1949, Chap. 2, Tab. 3.

*Table*

**Molecular orbitals of the stable tautomers of**

| Structure | | C$_1$ | C$_2$ | C$_3$ | C$_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | −1.540 | — | −0.3355 | 0.3310 | −0.6709 |
| | −1.039 | — | 0.6047 | −0.2381 | — |
| | −0.720 | — | 0.5134 | 0.000 | −0.5133 |
| | −0.400 | — | — | — | — |
| | +1.641 | — | −0.0866 | −0.6151 | — |
| | +1.780 | — | 0.0457 | 0.4892 | 0.0915 |
| | +2.720 | — | −0.2642 | 0.000 | 0.2642 |
| | +2.898 | — | 0.3562 | 0.2548 | — |
| | +3.260 | — | 0.2280 | 0.3887 | 0.4562 |
| II | −1.949 | 0.4171 | −0.3405 | 0.1914 | −0.3195 |
| | −1.429 | −0.3633 | 0.4678 | −0.2176 | 0.1696 |
| | −1.166 | −0.3897 | 0.1864 | 0.2100 | −0.7464 |
| | −0.291 | 0.2551 | 0.5819 | −0.2620 | −0.1126 |
| | +1.166 | 0.6154 | 0.2065 | −0.2160 | −0.1344 |
| | +1.685 | 0.0098 | −0.1144 | −0.4325 | 0.0338 |
| | +1.828 | 0.0969 | 0.1133 | 0.5333 | 0.0619 |
| | +2.480 | −0.1703 | −0.4339 | −0.3280 | 0.1124 |
| | +2.922 | −0.1378 | 0.0706 | 0.2949 | 0.3487 |
| | +3.353 | 0.2024 | 0.1733 | 0.2970 | 0.3770 |
| V | −1.976 | 0.5498 | −0.4576 | 0.2151 | −0.2902 |
| | −1.234 | 0.3289 | −0.1064 | −0.2374 | 0.7555 |
| | −0.850 | — | −0.6131 | 0.2609 | — |
| | −0.443 | −0.0532 | −0.2881 | 0.0383 | 0.2136 |
| | +1.002 | 0.7108 | 0.2318 | −0.1976 | −0.1333 |
| | +1.682 | — | −0.1077 | −0.5912 | — |
| | +1.810 | −0.0816 | −0.0648 | −0.4480 | −0.0740 |
| | +2.668 | — | −0.3354 | −0.2872 | — |
| | +2.677 | 0.2283 | 0.2874 | 0.0276 | −0.2549 |
| | +3.269 | 0.1508 | 0.2361 | 0.3942 | 0.4596 |
| XIII | −2.066 | 0.5473 | −0.4760 | 0.2067 | −0.2610 |
| | −1.226 | 0.3177 | −0.1233 | −0.2415 | 0.7816 |
| | −1.039 | — | −0.6047 | 0.2382 | — |
| | +0.143 | −0.4999 | −0.3272 | 0.1081 | 0.1805 |
| | +1.641 | — | 0.0867 | 0.6151 | — |
| | +1.655 | 0.4757 | 0.0302 | −0.2547 | −0.0695 |
| | +1.799 | 0.1945 | 0.0533 | 0.4220 | 0.0730 |
| | +2.838 | 0.2091 | 0.2399 | −0.0896 | −0.3598 |
| | +2.898 | — | 0.3561 | 0.2547 | — |
| | +3.357 | 0.2044 | 0.2998 | 0.3691 | 0.3859 |

2

**5-nitrobarbituric acid and of some of its derivatives**

| $C_5$ | $C_6$ | $C_7$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.3310 | −0.3355 | — | 0.1327 | 0.2653 | 0.1327 |
| 0.2381 | −0.6037 | — | −0.2875 | — | 0.2875 |
| 0.000 | 0.5134 | — | −0.2642 | 0.000 | −0.2642 |
| — | — | 1.000 | — | — | — |
| | | | | | |
| 0.6151 | 0.0866 | — | 0.3378 | — | −0.3378 |
| 0.4892 | 0.0457 | — | −0.2912 | −0.5824 | −0.2912 |
| 0.000 | −0.2642 | — | −0.5133 | 0.5134 | −0.5133 |
| −0.2548 | −0.3562 | — | 0.5553 | — | −0.5553 |
| 0.3887 | 0.2280 | — | 0.2534 | 0.5070 | 0.2534 |
| | | | | | |
| 0.2727 | −0.6212 | 0.2125 | 0.0690 | 0.1133 | 0.2202 |
| 0.0722 | −0.3811 | 0.6178 | −0.1091 | −0.0692 | 0.0961 |
| 0.1984 | 0.2174 | 0.0723 | −0.0471 | 0.3300 | −0.0961 |
| 0.1984 | −0.2428 | −0.5905 | −0.2031 | 0.0689 | 0.1484 |
| | | | | | |
| −0.2568 | 0.2201 | 0.4156 | −0.1982 | 0.2257 | −0.3696 |
| 0.7028 | 0.0963 | 0.0495 | 0.2908 | −0.1504 | −0.4284 |
| 0.2868 | 0.0323 | 0.0449 | −0.5288 | −0.5059 | −0.2638 |
| 0.1480 | 0.0327 | −0.030 | −0.7226 | 0.3278 | 0.0953 |
| −0.0178 | −0.3740 | −0.1417 | 0.0612 | 0.5297 | −0.5682 |
| 0.4212 | 0.4037 | 0.1457 | 0.1025 | 0.3901 | 0.4176 |
| | | | | | |
| 0.2151 | −0.4576 | −0.2442 | 0.1266 | 0.1022 | 0.1266 |
| −0.2374 | −0.1064 | −0.2760 | 0.0362 | −0.3270 | 0.0362 |
| −0.2609 | 0.6131 | — | 0.2366 | — | 0.2366 |
| 0.0383 | −0.2881 | 0.8568 | 0.1297 | −0.1224 | 0.1297 |
| | | | | | |
| −0.1976 | 0.2318 | 0.3550 | −0.2554 | 0.1870 | −0.2554 |
| 0.5912 | 0.1077 | — | 0.3727 | — | −0.3727 |
| −0.4480 | −0.0648 | 0.0259 | 0.3748 | 0.5444 | 0.3748 |
| 0.2872 | 0.3354 | — | −0.5524 | — | 0.5524 |
| 0.0276 | 0.2874 | 0.0519 | 0.4668 | −0.5269 | 0.4668 |
| 0.3942 | 0.2361 | 0.0288 | 0.2053 | 0.5086 | 0.2053 |
| | | | | | |
| 0.2067 | −0.4760 | −0.1785 | 0.1639 | 0.0899 | 0.1639 |
| −0.2415 | −0.1233 | −0.1428 | 0.0535 | −0.3392 | 0.0535 |
| −0.2382 | 0.6047 | — | 0.2786 | — | −0.2786 |
| 0.1081 | −0.3272 | 0.5831 | 0.2466 | −0.1360 | 0.2466 |
| | | | | | |
| 0.6151 | −0.0867 | — | 0.3378 | — | 0.3378 |
| −0.2547 | 0.0302 | 0.7267 | −0.1222 | 0.2817 | −0.1222 |
| 0.4220 | 0.0533 | 0.2434 | −0.3719 | −0.5091 | −0.3719 |
| −0.0896 | 0.2399 | 0.1138 | 0.4008 | −0.6012 | 0.4008 |
| −0.2547 | −0.3561 | — | 0.5552 | — | −0.5552 |
| 0.3691 | 0.2998 | 0.0867 | 0.3092 | 0.3980 | 0.3092 |

$NO_2$ group, −5 kcal/mol (the mean value for hydrogen bond energy [14]) were added to the total energy.

For structure (I) the $NO_2$-group dipol moment points in the same direction as the carbonylic dipol moment, decreasing the stability of this structure. Dipol moments of 3.5 D for the nitro group, 2.7 D for the carbonyl group and an interdistance of about 3 Å [15] give a decrease in stability of about +6 kcal/mol.

The sums ($E$) of resonance energy ($R$) bond energy sum ($\Sigma\varepsilon_i$), hydrogen bond and dipol-dipol repulsion energy (where the last two types of interactions exist) are compared for the different tautomers of the undissociated acid and, separately for the univalent anions.

Some $E$-estimation trials with bond energies given by Cottrell,[16] give almost the same results as the respective estimations with the bond energies given by Carapetiants.

Table 3 comprises the total energies ($E$) for the structures I—XV in kcal/mol, the resonance energies ($R$), the energies of the highest occupied orbitals ($\varepsilon_{HO}$) and of the lowest empty ones ($\varepsilon_{LE}$), the double bond order ($\pi$) of the $C_1$—$NO_2$ bond and the $\pi$ — electron charge ($q$) of the nitro group. The energy of the localized bond for structure (I) is denoted by $A$. The same energy of a hypothetical negatively charged structure (I), including thus also the (mainly electrostatic) solvent-monoanion interaction is denoted by $B$.

*Table 3*

**Total resonance energy stabilization and other Hückel parameters for 5-nitrobarbituric acid tautomers**

| Structure | $E$ (kcal/mol) | $R$ ($\beta$ units) | $\varepsilon_{HO}$ | $\varepsilon_{LE}$ | $\pi$ | $q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | A− 83 | 4.447 | $\alpha + 1.641\ \beta$ | $\alpha - 0.720\ \beta$ | 0.000 | 0.000 |
| II | A− 90 | 5.159 | $\alpha + 1.166\ \beta$ | $\alpha - 0.291\ \beta$ | 0.630 | −0.438 |
| III | A− 47 | 3.677 | $\alpha + 0.921\ \beta$ | $\alpha - 0.405\ \beta$ | 0.505 | −0.238 |
| IV | A− 48 | 4.183 | $\alpha + 0.913\ \beta$ | $\alpha - 0.395\ \beta$ | 0.532 | −0.259 |
| V | B−121 | 4.767 | $\alpha + 1.002\ \beta$ | $\alpha - 0.443\ \beta$ | 0.540 | −0.260 |
| VI | B− 83 | 4.099 | $\alpha + 0.959\ \beta$ | $\alpha - 0.405\ \beta$ | | |
| VII | B− 89 | 4.113 | $\alpha + 0.921\ \beta$ | $\alpha - 0.403\ \beta$ | | |
| VIII | B− 89 | 4.099 | $\alpha + 0.967\ \beta$ | $\alpha - 0.401\ \beta$ | | |
| IX | B− 75 | 4.399 | $\alpha + 0.941\ \beta$ | $\alpha - 0.385\ \beta$ | | |
| X | B− 61 | 3.933 | $\alpha + 1.009\ \beta$ | $\alpha - 0.383\ \beta$ | | |
| XI | A− 16 | 2.270 | $\alpha + 1.069\ \beta$ | $\alpha + 0.264\ \beta$ | | |
| XII | A− 45 | 2.548 | $\alpha + 1.173\ \beta$ | $\alpha + 0.193\ \beta$ | | |
| XIII | A− 69 | 2.814 | $\alpha + 1.641\ \beta$ | $\alpha + 0.143\ \beta$ | 0.869 | −1.218 |
| XIV | B− 56 | 2.202 | $\alpha + 1.016\ \beta$ | $\alpha + 0.266\ \beta$ | | |
| XV | B− 80 | 2.470 | $\alpha + 1.132\ \beta$ | $\alpha + 0.187\ \beta$ | | |

The data listed in table 3 indicate the undissociated 5-nitrobarbituric acid structure (II) with a non-protonated $NO_2$ group as the most stable tautomeric structure. The stability of this structure (II) is about

---

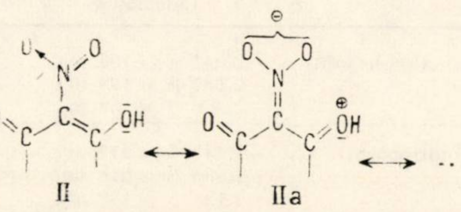
[14] G. C. Pimentel, and A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. A. Freeman and Co., San Francisco-London, 1960, Chap. 7.

[15] C. D. Nenițescu, "Chimie organică", vol. 1, Bucharest, 1966, p. 100.

[16] T. L. Cottrel, "The strengths of Chemical Bonds", Butterworths Sci. Publ., London, 1954, Tab. 11.5.1.

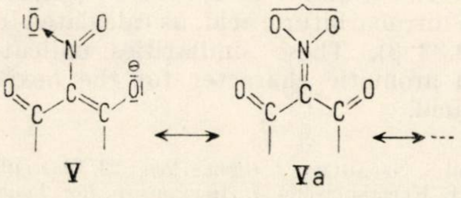
20 kcal/mol greater than the tautomeric structure (XIII), the most stable structure with protonated nitro group (classic aci-nitro group).

The weight of the VB structure (IIa)



in tautomer (II) represents 63% and thus this tautomer should have an amphiionic structure with a negatively charged nitro group. These considerations refer to the isolated molecule and are confirmed by the structure of anhydrous 5-nitrobarbituric acid in crystal lattice. Nevertheless, for the trihydrate the classic aci-nitro structure (XIII) seems favoured in the crystal lattice. [7] The total energies $E$ for the lactimic tautomers require that these should have a markedly reduced stability in accordance with the fact that they are not observed by the X-ray studies.[6,7]

For the univalent-anion the tautomeric structure (V), also without protonated $NO_2$ group, must be the most stable. The weight of the aci-nitro VB structures (Va)



is 54% for this tautomer. The lactimic tautomers of the monoanion should also have a markedly reduced stability.

The existent spectral data for UV [8] allow us to compare the energy levels of structure (I), corresponding to 5,5-nitro-ethyl-barbituric acid, with those of structure (V) which corresponds to the anion which exists in the solution of the 5-nitrobarbituric acid (strong acid — total dissociation) and of its monobasic salts.

In table 4 are listed the first three transitions calculated for structures (I), (V), for the dianion and the trianion, for which more details will be given in a forthcoming paper. As observed, the calculated transitions are in satisfactory agreement with the experimental spectra of the corresponding substances. It is to be mentioned that for the aci-nitro, protonated (quasi-quinoid) structure (XIV) the first calculated transitions (—0.945 β) correspond to a maximum at much longer wavelenghts (424 mμ) than observed. This also favours structure (V).

*Table 4*

**Calculated and experimental transitions for 5-nitrobarbituric acid derivatives**

| Structure | Transition | |
|---|---|---|
| | Calculated | Experimental |
| ( I) 2,4,6-triketo-5,5-nitro-ethyl-hexahidropyrimidine (alcohol solution) | −2.041 β = 196 mμ<br>−2.180 β = 183 mμ<br>−2.360 β = 169 mμ | 209 mμ |
| (V) Monoanion of the 5-nitrobarbituric acid (water solution) | −1.443 β = 277 mμ<br>−1.885 β = 216 mμ<br>−2.125 β = 188 mμ | 318 mμ *)<br>238 mμ<br>218 mμ |
| Dianion of the 5-nitrobarbituric acid (water solution) | −1.346 β = 297 mμ<br>−1.657 β = 241 mμ<br>−1.830 β = 218 mμ | |
| Trianion of the 5-nitrobarbituric acid (NaOH n/10 solution) | −1.335 β = 300 mμ<br>−1.393 β = 287 mμ<br>−1.908 β = 210 mμ<br>−1.954 β = 204 mμ | 334 mμ<br><br><br>228 mμ |

*) Both the aqueous solution of the strong, 5-nitrobarbituric acid and of the di-potassium salt have the same UV-spectrum.

More details will be given in a further note.

The UV spectrum of diliturate resembles roughly with the o-nitrophenol spectrum, which also exhibits three maxima in the same range.[17] The first three transition energies calculated for o-nitrophenol by Sahini *et al.*[18] (−1.36 β, −1.60 β and −1.84 β) also resemble the first three transition energies of 5-nitrobarbituric acid, as calculated in this paper (−1.46 β, −1.98 β and −2.33 β). These similarities indicate similar electronic structures and an aromatic character for the hexaatomic cycle in the 5-nitrobarbituric acid.

[17] J. Tanaka and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1441 (1955) ; **24**, 1275 (1956).

[18] V. E. Sahini, E. Keplinger and M. Hillebrand, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 361 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 155–161 (1968)

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'EFFET DU SOLVANT ET DU SALIN SUR LA VITESSE D'HYDROLYSE ACIDE DE L'ACÉTATE DE *n*-BUTYLE

G. COSTEANU, ORTANSA LANDAUER et CORNELIA MATEESCU

Laboratoire de chimie physique, Institut polytechnique, Bucarest, str. Griviței, 132

*Reçu le 11 juillet 1967*

On a étudié l'influence des solvants mixtes eau-dioxanne et eau-acétone, en absence et en présence de NaCl, sur la vitesse d'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle. Les données expérimentales ont permis de calculer l'énergie d'activation, le facteur préexponentiel, l'entropie d'activation et l'enthalpie libre d'activation. On a mis en corrélation les résultats obtenus avec certaines propriétés des solvants mixtes, telles que la viscosité et la constante diélectrique. L'influence des solvants mixtes sur la vitesse de réaction est attribuée au phénomène de solvatation.

Dans le présent travail on étudie l'influence des solvants mixtes : eau-dioxanne et eau-acétone sur la vitesse d'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle.

On sait que la vitesse d'hydrolyse des esters, en milieu acide, s'exprime par l'équation suivante :

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k' C_{\mathrm{H}^+} \cdot C_{\mathrm{H_2O}} \cdot C'_{\mathrm{ester}}$$

La concentration des ions $H^+$, ainsi que celle de l'eau étant constantes, la vitesse de réaction sera donnée par l'équation cinétique des réactions du premier ordre :

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a utilisé des substances très pures. L'acétate de *n*-butyle, préparé par synthèse, avait les caractéristiques suivantes : $P_{\text{ébull}} = 125{,}3 \pm 0{,}1°$ et $n_D^{20} = 1{,}3946$.

L'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle a été étudiée dans les deux solvants mixtes eau-dioxanne et eau-acétone, dont la concentration en dioxanne et acétone variait de 15–95% en poids.

Les solutions à étudier, acidulées avec de l'acide chlorhydrique 0,05 M, étaient introduites dans des tubes à essai, qu'on scellaient à la flamme pour empêcher les pertes par évaporation.

Ces tubes étaient ensuite maintenus dans un thermostat à une température constante de ±0,05°.

Nous avons travaillé à 40, 50 et 60°.

Après un certain intervalle de temps les tubes ont été brusquement refroidis dans un mélange réfrigérant de glace-sel et l'acide acétique, formé pendant l'hydrolyse, était titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de $n/10$.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle sont données aux tableaux 1–3 :

*Tableau 1*

**Les valeurs des constantes de vitesse, en $mn^{-1}$, calculées pour 9 mélanges eau-dioxanne de différentes concentrations, à 40, 50 et 60°**

| % g dioxanne | $10^4\ k_{40°}$ | $10^4\ k_{50°}$ | $10^4\ k_{60°}$ |
|---|---|---|---|
| 15,32 | 13,20 | 23,05 | 51,80 |
| 25,32 | 10,66 | 22,40 | 41,00 |
| 35,35 | 10,36 | 16,10 | 37,70 |
| 45,14 | 8,11 | 15,84 | 34,50 |
| 54,94 | 6,45 | 13,17 | 32,12 |
| 65,20 | 5,41 | 12,66 | 27,80 |
| 74,62 | 5,37 | 10,96 | 26,79 |
| 84,44 | 4,60 | 9,34 | 25,10 |
| 94,39 | 4,67 | 16,19 | 36,85 |

*Tableau 2*

**Les constantes de vitesse, en $mn^{-1}$, calculées pour 9 mélanges eau-acétone, de composition approximativement égale à celle des mélanges eau-dioxanne ; les viscosités des mélanges eau-acétone ; le produit $k\eta$ et le rapport $\frac{k}{\eta}$, à 40°**

| % g acétone | $10^4{}_{40°}$ | $\eta$ 40° c.P. | $10^4\ k\ \eta_{40°}$ | $10^4 \frac{k}{\eta}$ 40° |
|---|---|---|---|---|
| 12,3 | 12,6 | 0,853 | 10,75 | 14,77 |
| 20,9 | 9,71 | 0,935 | 9,08 | 10,39 |
| 29,9 | 9,56 | 0,982 | 9,41 | 9,77 |
| 39,3 | 9,04 | 0,990 | 8,95 | 9,13 |
| 49,2 | 7,22 | 0,950 | 6,86 | 7,60 |
| 57,38 | 4,51 | 0,879 | 3,96 | 5,13 |
| 68,18 | 3,67 | 0,736 | 2,70 | 4,98 |
| 79,86 | 4,20 | 0,592 | 2,50 | 7,12 |
| 92,71 | 6,58 | 0,447 | 2,94 | 14,72 |

*Tableau 3*

**Les constantes de vitesse, calculées pour 4 mélanges eau-dioxanne, de différentes concentrations, à 40°, en présence de NaCl 0,1 M ; le produit $k\eta$ et le rapport $\frac{k}{\eta}$, à la même température**

| % g dioxanne | $10^4\ k_{40°}$ | $10^4\ k\eta_{40°}$ | $10^4 \frac{k}{\eta}$ 40° |
|---|---|---|---|
| 54,94 | 4,64 | 6,19 | 3,48 |
| 65,20 | 5,11 | 6,97 | 3,74 |
| 74,62 | 4,74 | 6,40 | 3,51 |
| 80,89 | 4,28 | 5,41 | 3,38 |

On remarque qu'en présence de NaCl, sel à ion commun avec le HCl, les constantes calculées de vitesse ont des valeurs plus petites qu'en son absence.

Les données expérimentales nous ont permis de calculer l'énergie d'activation ($E$), le facteur préexponentiel ($A$), l'enthalpie d'activation ($\Delta H^*$), l'entropie d'activation ($\Delta S^*$) et l'enthalpie libre d'activation ($\Delta G^*$) au moyen des relations suivantes :

$$\Delta H^* = E - RT$$

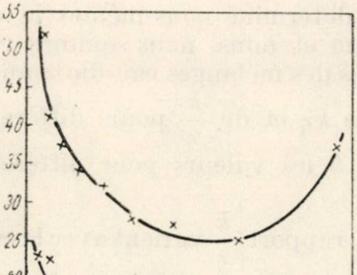
$$A = \frac{kT}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

*Tableau 4*

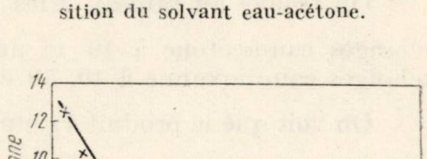
**Les valeurs de $E$, $A$, $\Delta H^*$, $\Delta S^*$ et $\Delta G^*$ calculées pour différents mélanges eau-dioxanne**

| % g dioxanne | $E \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$ | $10^7 \cdot A$ | $\Delta H^* \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$ | $\Delta S^*$ u.e | $\Delta G^* \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25,32 | 14,186 | 0,383 | 13,594 | −25,30 | 20,537 |
| 35,35 | 15,558 | 6,110 | 14,966 | −19,35 | 20,732 |
| 45,14 | 15,868 | 8,954 | 15,276 | −18,59 | 20,815 |
| 54,94 | 16,290 | 15,740 | 15,698 | −17,47 | 20,895 |
| 65,20 | 16,931 | 35,900 | 16,339 | −15,83 | 21,056 |
| 74,62 | 16,290 | 13,120 | 15,698 | −17,83 | 21,011 |
| 84,44 | 17,663 | 97,950 | 17,071 | −13,84 | 21,195 |
| 94,39 | 17,846 | 189,700 | 17,254 | −12,52 | 20,984 |



← Fig. 1. — Variation de $k$ avec la composition du solvant eau-dioxanne.

Fig. 2. — Variation de $k$ avec la composition du solvant eau-acétone.



On voit sur les figures 1, 2 que les constantes de vitesse varient avec la concentration, exprimée en fraction molaire, du dioxanne (fig. 1) et de l'acétone (fig. 2) et passent dans les deux cas par un minimum, qui correspond à la fraction molaire du dioxanne de 0,5, c'est-à-dire environ 80 % en poids, et à la fraction molaire de l'acétone de 0,4, environ 70% en poids.

D'autres chercheurs, [1-4] en étudiant l'hydrolyse acide de l'acétate de méthyle et de l'acétate d'éthyle, toujours dans les mêmes solvants mixtes, eau-dioxanne et eau-acétone, ont remarqué ce minimum.

La variation linéaire, log $A - E$, de la réaction étudiée par nous, dépend de la concentration du dioxanne. On trouve que la pente de la droite, log $A - E$, des mélanges à 25—65% dioxanne, correspond à 0,58 et celle des mélanges à 65—90% dioxanne correspond à 0,67.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs signalées dans la littérature [4] pour d'autres esters.

Par la suite nous avons cherché de mettre en corrélation nos résultats ou certaines propriétés des solvants mixtes, telles que la viscosité et la constante diélectrique.

On sait que la viscosité du milieu de réaction est liée à la constante de vitesse par la relation de Moelwyn-Hughes [5]

$$k = \frac{3\pi r\eta}{m} e^{-\frac{E}{RT}} = \text{const}\ \eta$$

D'après Moelwyn-Hughes le facteur préexponentiel dépend du nombre des chocs entre les molécules du corps dissous et les molécules du solvant.

On connaît également une autre relation entre $k$ et $\eta$ établie par A. Ölander [6]

$$k = \frac{1}{6}\pi \frac{kT}{\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{\text{const}}{\eta}$$

En considérant ces deux formules on pourrait s'attendre à ce que dans certaines conditions, le produit $k\eta$ ou le rapport $\frac{k}{\eta}$ aient des valeurs constantes pour les deux solvants mixtes.

Pour effectuer les calculs nous avons déterminé nous-mêmes la viscosité des différents mélanges d'eau-acétone et nous nous sommes rapportés aux valeurs déjà connues des viscosités des mélanges eau-dioxanne [7].

On trouve au tableau 2 les valeurs de $k\eta$ et de $\frac{k}{\eta}$ pour différents mélanges eau-acétone à 40° et au tableau 5 les valeurs pour différents mélanges eau-dioxanne à 40, 50 et 60°.

On voit que le produit $k\eta$ ainsi que le rapport $\frac{k}{\eta}$ varient avec la concentration en acétone et passent par un minimum aux environs de 70—80% d'acétone.

Ce minimum est moins régulier dans le cas du mélange eau-dioxanne, mais il existe aussi pour le rapport $\frac{k}{\eta}$, aux environs de 85% de dioxanne,

---

[1] S. V. ANANTAKRISHNAN et S. KRISHNAMURTI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **14 A**, 270 (1941); *Chem. Abstr.*, **1942**, 1837.

[2] P. M. NAIR et S. V. ANANTAKRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **32 A**, 330 (1952).

[3] H. S. HARNED et A. M. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1923 (1941).

[4] E. TOMMILA, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, **A II**, 53 (1954).

[5] E. A. MOELWYN-HUGHES, « The Kinetics of Reactions in Solution », ed. Pergamon Press, Oxford, 1950, p. 1240.

[6] A. ÖLANDER, *Z. phys. Chem.*, **144**, 118 (1929).

[7] H. S. HARNED et B. B. OWEN, « The physical Chemistry of Electrolytic Solutions », III^e Ed., 1958, p. 713.

*Tableau 5*

**Les valeurs du produit $k\eta$ et du rapport $\frac{k}{\eta}$ pour différentes concentrations en dioxanne, à 40, 50 et 60°**

| % g dioxanne | $10^4 \frac{k}{\eta}$ 40° | $10^4 \frac{k}{\eta}$ 50° | $10^4 \frac{k}{\eta}$ 60° | $10^4 k\eta$ 40° | $10^4 k\eta$ 50° | $10^4 k\eta$ 60° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,32 | 16,50 | 36,58 | 117,70 | 10,56 | 14,52 | 22,79 |
| 25,32 | 9,83 | 28,18 | 71,61 | 11,56 | 17,80 | 22,45 |
| 35,35 | 8,56 | 17,70 | 57,12 | 12,53 | 14,65 | 24,88 |
| 45,14 | 6,36 | 16,00 | 47,26 | 10,34 | 15,68 | 25,18 |
| 54,94 | 4,84 | 12,54 | 40,66 | 8,61 | 13,82 | 25,37 |
| 65,20 | 3,96 | 11,60 | 33,49 | 7,38 | 13,80 | 22,94 |
| 74,62 | 3,97 | 10,15 | 32,47 | 7,24 | 11,84 | 22,10 |
| 84,44 | 3,87 | 10,26 | 32,81 | 5,61 | 8,49 | 19,20 |
| 94,39 | 4,81 | 32,30 | 58,50 | 4,53 | 6,89 | 23,22 |

et pour le produit $k\eta$, toujours à la même concentration, seulement à 60°.

On donne au tableau 6 les dispersions relatives, en pour cent, de la constante de vitesse $k(\varepsilon_k)$ du produit $k\eta\,(\varepsilon_{k\eta})$ et du rapport $\frac{k}{\eta}\,(\varepsilon_{\frac{k}{\eta}})$ des différents mélanges eau-dioxanne, à 40°, 50° et 60°.

*Tableau 6*

**Les dispersions relatives, en pour cent, de $k(\varepsilon_k)$, $k\eta(\varepsilon_{k\eta})$ et $\frac{k}{\eta}(\varepsilon_{\frac{k}{\eta}})$**

| | 15,32–54,94 % g de dioxanne | | | 65,5–94,39 % g de dioxanne | | | 12,3–92,71 % g acétone | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t°$ | % $\varepsilon_k$ | % $\varepsilon_{k\eta}$ | % $\varepsilon_{\frac{k}{\eta}}$ | % $\varepsilon_k$ | % $\varepsilon_{k\eta}$ | % $\varepsilon_{\frac{k}{\eta}}$ | % $\varepsilon_k$ | % $\varepsilon_{k\eta}$ | % $\varepsilon_{\frac{k}{\eta}}$ |
| 40° | 19,66 | *9,13* | 42,19 | 14,21 | 30,93 | *10,6* | 60,58 | 50,24 | 37,10 |
| 50° | 48,46 | *9,71* | 39,07 | 15,02 | 26,61 | *7,5* | | | |
| 60° | 18,25 | *5,88* | 19,55 | 5,08 | 9,11 | *1,56* | | | |
| +0,1 M NaCl 40° | | | | 7,67 | 10,26 | 4,26 | | | |

On voit que dans l'intervalle de concentration de 15,32–54,94% dioxanne, aux températures considérées, la dispersion relative en pour cent, la plus petite, correspond au produit $k\eta$, tandis que dans l'intervalle de 65,50–94,39% dioxanne, la dispersion minimale correspond au rapport $\frac{k}{\eta}$.

Il en est de même en présence de NaCl 0,1 M à 40°.

Dans le solvant mixte eau-acétone la dispersion relative la plus petite correspond également au rapport $\frac{k}{\eta}$.

On pourrait attribuer la régularité des résultats obtenus au phénomène de solvatation.

La constante diélectrique du solvant a également une influence sensible sur la constante de vitesse de la réaction.

D'après la théorie électrostatique des solutions cette influence s'exprime par la relation d'Amis[8] dans le cas des réactions ion-dipôle : $\ln k_{D\infty} = \ln k_D - \frac{NZ_A e^{\mu}}{DRTr^{*2}}$, ou par la relation de Kirkwood[9] dans les réactions dipôle-dipôle :

$$\log k_D = \log k_{D\infty} - \frac{1}{2{,}303\ kT}\,\frac{D-1}{2D+1}\,\sum\frac{\mu}{r^3}$$

Les figures 3–6 donnent les variations du log $k$, en fonction de $\frac{1}{D}$ et $\frac{D-1}{2D+1}$, pour les deux solvants mixtes eau-dioxanne et eau-acétone.

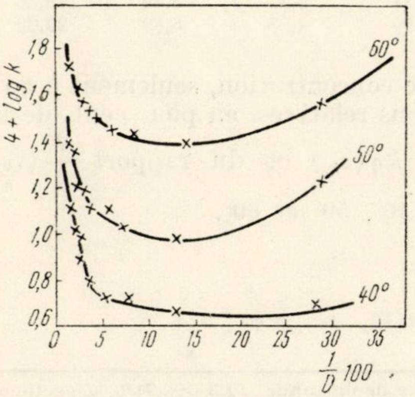


Fig. 3. — Variation du log $k$ avec $\frac{1}{D}$ pour le solvant eau-dioxanne.

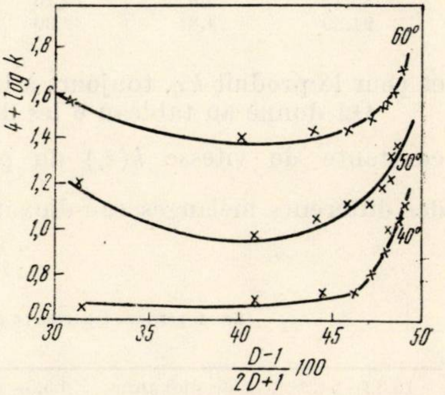


Fig. 4. — Variation du log $k$ avec $\frac{D-1}{2D+1}$ pour le solvant eau-dioxanne.

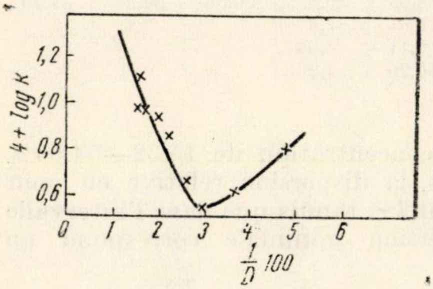


Fig. 5. — Variation du log $k$ avec $\frac{1}{D}$ pour le solvant eau-acétone.

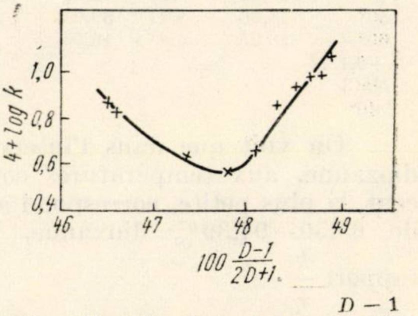


Fig. 6. — Variation du log $k$ avec $\frac{D-1}{2D+1}$ pour le solvant eau-acétone.

On trouve une linéarité assez bonne du log $k$ avec $\frac{1}{D}$ et $\frac{D-1}{2D+1}$ dans l'intervalle de 15–16% dioxanne et de 16–75% acétone.

---

[8] E. S. Amis, *J. Chem. Educ.*, **30**, 351 (1953).

[9] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 251 (1934).

En considérant tous ces résultats on peut admettre que dans le domaine des constantes diélectriques grandes la solvatation des molécules d'ester[10, 11] par les molécules du solvant a une certaine influence sur la constante de vitesse, ce qui est en accord avec la relation d'Ölander. Toujours dans le même domaine sont vérifiées aussi les relations d'Amis et de Kirkwood, donc les espèces capables de réagir seraient les ions ou les dipôles de l'ester.

Au contraire dans le domaine des constantes diélectriques petites les molécules dissoutes subissent une faible solvatation. Les relations susmentionnées ne sont plus vérifiées.

On admet que la réaction serait due aux molécules d'ester activées à la suite des chocs avec les molécules du solvant.

Ceci expliquerait la vérification dans ce cas de la relation de Moelwyn-Hughes.

Dans le solvant eau-acétone on constate une diminution assez faible de la dispersion relative $k\eta$ et $\frac{k}{\eta}$, dans le domaine des constantes diélectriques grandes.

Il semble que, dans ce cas, on ne peut pas délimiter l'existence ou l'absence du phénomène de solvatation.

---

[10] S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, « The Theory of Rate Processes », Ed. Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1941, p. 419.

[11] G. Kortüm, « Electrolytlösungen », Akademische Verlagsgesellschaft, Baker u. Erler, Leipzig, 1941, p. 469.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 163–173 (1968)

# THE CALCULUS OF ELECTROSTATIC MATRIX ELEMENTS FOR THE TETRAGONAL SYMMETRY

VERONICA BREZULEANU and A. IVANOV

Institute for Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roșie 23

*Received July 22, 1967*

Results of the calculus of the $\sum\limits_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$ operator matrix elements for coordination compounds of the type $M\,X_4\,Y_2$ in the *trans*-form are given.

The energy matrix elements for octahedral coordination compounds of $[M\,X_6]^{3+}$ and $[M\,X_6]^{2+}$ type were calculated by Tanabe and Sugano [1] by the Racah's method [2], in order to explain the origin of the two absorption bands in the spectra of Fe complexes. The electrostatic matrix elements for tetragonal symmetry are necessary in similar investigations of the *trans*-$M\ X_4Y_2$ complexes.

The calculation has been directly performed by the relations giving the matrix elements of the electrostatic interaction operator when using wave functions of the Slater determinant type.[3] The $d$ states were taken into consideration, the corresponding functions being classified in $D_4$ symmetry according to table 1.

*Table 1*

**The classification of the $d$ orbitals according to the representations of the $D_4$ group**

| The representations | The basis functions |
|---|---|
| $A_1$ | $a_1 = z^2 = \mid 20 >$ |
| $A_2$ | |
| $B_1$ | $b_1 = x^2 - y^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid 22 > + \mid 2{-}2 >)$ |
| $B_2$ | $b_2 = x\,y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\mid 22 > - \mid 2{-}2 >)$ |
| $E$ | $e_1 = x\,z = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mid 21 > - \mid 2{-}1 >)$ |
| | $e_2 = y\,z = \frac{i}{\sqrt{2}}(\mid 21 > + \mid 2{-}1 >)$ |

---

[1] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 754 (1954).

[2] G. Racah, *Phys. Rev.*, **63**, 367 (1943); **76**, 1352 (1949).

[3] G. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, "Kvantovaia Khimiia", Inostrannaia literatura, Moscow, 1948, p. 198.

The notation in table 1 gives by the figures in kets (| >) the azimuthal and magnetic quantum numbers. On group theory considerations, the classification of the possible configurations in the $D_4$ point group was made as given in table 2.

*Table 2*

**The classification of the $d^n$ configurations according to the representations of the $D_4$ group**

| The configuration | The representation | | | | | Spin |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A_1$ | $A_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $E$ | |
| $a_1$ | 1 | | | | | doublet |
| $b_1$ | | | 1 | | | doublet |
| $b_2$ | | | | 1 | | doublet |
| $e$ | | | | | 1 | doublet |
| $a_1^2$, $b_1^2$, $b_2^2$ | 1 | | | | | singlet |
| $e^2$ | 1 | 1 | 1 | | | singlet |
| | | | | 1 | | triplet |
| $a_1b_1$ | | | 1 | | | singlet |
| | | | 1 | | | triplet |
| $a_1b_2$ | | | | 1 | | singlet |
| | | | | 1 | | triplet |
| $a_1e$, $b_1e$, $b_2e$ | | | | | 1 | singlet |
| | | | | | 1 | triplet |
| $b_1b_2$ | | 1 | | | | singlet |
| | | 1 | | | | triplet |
| $e^3$ | | | | | 4 | doublet |
| $a_1b_1b_2$ | | 1 | | | | doublet |
| | | 1 | | | | quartet |
| $a_1b_1e$ ; $a_1b_2e$ ; $b_1b_2e$ | | | | | 1 | doublet |
| | | | | | 1 | quartet |
| $e^2a_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | doublet |
| | | | | 1 | | quartet |
| $e^2b_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | doublet |
| | | 1 | | | | quartet |
| $e^2b_2$ | 1 | 1 | 1 | 1 | | doublet |
| | 1 | | | | | quartet |
| $e^4$ | 1 | | | | | singlet |
| $e_1e^3$ ; $b_1e^3$ ; $b_2e^3$ | | | | | 4 | singlet |
| | | | | | 4 | triplet |
| $a_1b_1e^2$ | 1 | | 1 | 1 | | singlet |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | | triplet |
| | | 1 | | | | quintet |
| $a_1b_2e^2$ | | 1 | 1 | 1 | | singlet |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | | triplet |
| | 1 | | | | | quintet |
| $b_1b_2e^2$ | 1 | 1 | | 1 | | singlet |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | | triplet |
| | | | 1 | | | quintet |
| $e^3a_1b_1$ ; $e^3a_1b_2$ ; $e^3b_1b_2$ | | | | | 4 | doublet |
| | | | | | 4 | quartet |
| $e^2a_1b_1b_2$ | 1 | 1 | | 1 | | doublet |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | | quartet |
| | | | 1 | | | sextet |

The wave functions corresponding to these configurations are given in table 3.

*Table 3*

**The waves functions for the $d^n$ configurations**

| The configuration<br>1 | The term<br>2 | The functions<br>3 |
|---|---|---|
| $e^2$ | $^1A_1$ | $1/\sqrt{2}\,[(xz)^2+(yz)^2]$ |
| | $^1B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[(xz)^2-(yz)^2]$ |
| | $^1A_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_1b_1$ | $^1B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(x^2-y^2)}-\overset{-}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| $a_1b_2$ | $^1B_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(xy)}-\overset{-}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}]$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}$ |
| $a_1e$ | $^1E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{-}{(z^2)}\,\overset{+}{(xz)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{-}{(z^2)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^3E$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $b_1b_2$ | $^1A_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(xy)}-\overset{-}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}]$ |
| | $^3A_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}$ |
| $b_1e$ | $^1E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{-}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xz)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{-}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^3E$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $b_2e$ | $^1E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^3E$ | $\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $e^3$ | $^2E$ | $(xz)^2\,\overset{+}{(yz)}$<br>$\overset{+}{(xz)}\,(yz)^2$ |

*Table 3* (continued)

| The configuration | The term | The functions |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| $a_1b_1b_2$ | $^2A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}$ |
| $a_1b_1e$ | $^2E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xz)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_1b_2e$ | $^2E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}]$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $b_1b_2e$ | $^2E$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(xz)}-\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$<br>$1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{-}{(yz)}-\overset{-}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(xz)}$<br>$\overset{+}{(x^2-y^2)}\,\overset{+}{(xy)}\,\overset{+}{(yz)}$ |
| $e^2a_1$ | $^4B_2$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}$ |
| | $^2A_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}-\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}]$ |
| | $^2B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(z^2)}-\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}]$ |
| | $^2A_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(z^2)}+\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}]$ |
| | $^2B_2$ | $\overset{+}{(zx)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(z^2)}$ |
| $e^2b_1$ | $^4A_2$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| | $^2B_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}-\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$ |
| | $^2B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}-\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$ |
| | $^2A_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}+\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(x^2-y^2)}]$ |
| | $^2A_2$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(x^2-y^2)}$ |

*Table 3* (continued)

| The configuration<br>1 | The term<br>2 | The functions<br>3 |
|---|---|---|
| $e^2b_2$ | $^4A_1$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^2B_1$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)}\,\overset{+}{(xy)} - \overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(xy)}]$ |
| | $^2A_2$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(xy)} - \overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(xy)}]$ |
| | $^2B_2$ | $1/\sqrt{2}\ ([\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(xy)} + \overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(xy)}]$ |
| | $^2A_1$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| $e^4$ | $^1A_1$ | $(xz)^2\ (yz)^2$ |
| $a_1e^3$ | $^3E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}$ |
| | $^1E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(z^2)}$ |
| $b_1e^3$ | $^3E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ (x^2 \overset{+}{-} y^2)$ |
| | $^1E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ (x^2 \overset{-}{-} y^2)$ |
| $b_2e^3$ | $^3E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^1E$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| $a_1b_1e^2$ | $^5A_2$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ (x^2 \overset{+}{-} y^2)$ |
| | $^3A_2$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2}\ (x^2 \overset{-}{-} y^2)$ |
| | $^1B_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{-}{-} y^2)$ |
| | $^3B_2$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{+}{-} y^2)$ |
| | $^1A_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)} - \overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{-}{-} y^2)$ |
| | $^3A_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)} - \overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{+}{-} y^2)$ |
| | $^1B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)} + \overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}]\,\overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{-}{-} y^2)$ |
| | $^3B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(xz)} + \overset{+}{(yz)}\,\overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\,(x^2 \overset{+}{-} y^2)$ |
| $a_1b_2e^2$ | $^5A_1$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}\,\overset{+}{(xy)}$ |
| | $^3A_1$ | $\overset{+}{(xz)}\,\overset{+}{(yz)}\,\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(xy)}$ |
| | $^1B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3B_1$ | $1/\sqrt{2}\,[\overset{+}{(xz)}\,\overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^1A_2$ | $1/2\ (xz)\ (xz) - (yz)\ (yz)\ (z^2)\ (xy)$ |
| | $^3A_2$ | $1/2\ (xz)\ (xz) - (yz)\ (yz)\ (z^2)\ (xy)$ |
| | $^1B_2$ | $1/2\ (xz)\ (xz) + (yz)\ (yz)\ (z^2)\ (xy)$ |
| | $^3B_2$ | $1/2\ (xz)\ (xz) + (yz)\ (yz)\ (z^2)\ (xy)$ |

*Table 3* (continued)

| The configuration<br>1 | The term<br>2 | The functions<br>3 |
|---|---|---|
| $b_1b_2e^3$ | $^5B_1$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^1A_1$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3A_1$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^1B_2$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)} - \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3B_2$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)} - \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^1A_2$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)} + \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(yz)}]\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3A_2$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(xz)} + \overset{+}{(yz)}\ \overset{-}{(yz)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| $e^3a_1b_1$ | $^2E$ | $(xz)^2\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{-}{(x^2-y^2)}$ |
| | $^4E$ | $(xz)^2\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| | $^2E$ | $\overset{+}{(xz)}\ (yz)^2\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(xz)}\ (yz)^2\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| $e^3a_1b_2$ | $^2E$ | $(xz)^2\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4E$ | $(xz)^2\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^2E$ | $(xz)\ \overset{+}{(yz)^2}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(xz)}\ (yz)^2\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| $e^3b_1b_2$ | $^2E$ | $(xz)^2\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4E$ | $(xz)^7\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^2E$ | $\overset{+}{(xz)}\ (yz)^2\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4E$ | $\overset{+}{(xz)}\ (yz)^2\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| $e^2a_1b_1b_2$ | $^2A_2$ | $1/\sqrt{2}\ [(xz)^2 + (yz)^2]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4A_2$ | $1/\sqrt{2}\ [(xz)^2 + (yz)^2]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^2B_2$ | $1/\sqrt{2}\ [(xz)^2 - (yz)^2]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4B_2$ | $1/\sqrt{2}\ [(xz)^2 - (yz)^2]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^2A_1$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4A_1$ | $1/\sqrt{2}\ [\overset{+}{(xz)}\ \overset{-}{(yz)} - \overset{-}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}]\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |
| | $^4B_1$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{-}{(xy)}$ |
| | $^6B_1$ | $\overset{+}{(xz)}\ \overset{+}{(yz)}\ \overset{+}{(z^2)}\ \overset{+}{(x^2-y^2)}\ \overset{+}{(xy)}$ |

The results of the calculus are given in tables 4—7.

*Table 4*

**The $F(A,B,C)$ functions for $d^2$**

| $^1A_1$ | $a_1^2$ | $b_1^2$ | $b_2^2$ | $e^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $a_1^2$ | $A+4B+3C$ | $4B+C$ | $4B+C$ | $\sqrt{2}\,(B+C)$ |
| $b_1^2$ | $4B+C$ | $A+4B+3C$ | $C$ | $\sqrt{2}(3B+C)$ |
| $b_2^2$ | $4B+C$ | $C$ | $A+4B+3C$ | $\sqrt{2}\,(3B+C)$ |
| $e^2$ | $\sqrt{2}(B+C)$ | $\sqrt{2}\,(3B+C)$ | $\sqrt{2}\,(3B+C)$ | $A+7B+4C$ |

| $^1E$ | $a_1e$ | $b_1e$ | $b_2e$ |
|---|---|---|---|
| $a_1e$ | $A+2B+C$ | $-2\sqrt{3}\,B$ | $-2\sqrt{3}B$ |
| $b_1e$ | $-2\sqrt{3}\,B$ | $A-2B+C$ | $0$ |
| $b_2e$ | $-2\sqrt{3}\,B$ | $0$ | $A-2B+C$ |

| $^3E$ | $a_1e$ | $b_1e$ | $b_2e$ |
|---|---|---|---|
| $a_1e$ | $A+B$ | $-\sqrt{3}\,B$ | $-\sqrt{3}\,B$ |
| $b_1e$ | $-\sqrt{3}\,B$ | $A-5B$ | $3B$ |
| $b_2e$ | $-\sqrt{3}\,B$ | $3B$ | $A-5B$ |

| $^1A_2$ | $e^2$ | $b_1b_2$ |
|---|---|---|
| $e^2$ | $A-2B+C$ | $3B$ |
| $b_1b_2$ | $3B$ | $A+4B+C$ |

| $^1B_1$ | $e^2$ | $a_1b_1$ |
|---|---|---|
| $e^2$ | $A+B+4C$ | $0$ |
| $a_1b_1$ | $0$ | $A-4B+C$ |

| $^3B_2$ | $e^2$ | $a_1b_2$ |
|---|---|---|
| $e^2$ | $A-5B$ | $0$ |
| $a_1B_2$ | $0$ | $A-8B$ |

| | |
|---|---|
| $b_1b_2$ ($^3A_2$) | $A+4B$ |
| $a_1b_1$ ($^3B_1$) | $A-8B$ |
| $a_1b_2$ ($^1B_2$) | $A-4B+C$ |

*Table 5*

**The $F(A,B,C)$ functions for $d^3$**

| $^2A_1$ | $e^2a_1$ | $e^2b_1$ | $e^2b_2$ |
|---|---|---|---|
| $e^2a_1$ | $3A+10\,B+5C$ | $0$ | $2\sqrt{6}\,B$ |
| $e^2b_1$ | $0$ | $3A-6B+3C$ | $0$ |
| $e^2b_2$ | $2\sqrt{6}\,B$ | $0$ | $3A-9B+2C$ |

| $^2B_1$ | $e^2a_1$ | $e^2b_1$ | $e^2b_2$ |
|---|---|---|---|
| $e^2a_1$ | $3A-4B+3C$ | $0$ | $-2\sqrt{3}\,B$ |
| $e^2b_1$ | $0$ | $3A+5C$ | $0$ |
| $e^2b_2$ | $-2\sqrt{3}\,B$ | $0$ | $3A-9B+2C$ |

*Table 5* (continued)

| $^2E$ | $e^3$ | $a_1b_1e$ | $a_1b_2e$ | $b_1b_2e$ |
|---|---|---|---|---|
| $e^3$ | $3A-3B+4C$ | 0 | 0 | $-3\sqrt{2/2}B$ |
| $a_1b_1e$ | 0 | $3A-2B+2C$ | 0 | $2\sqrt{3}B$ |
| $a_1b_2e$ | 0 | 0 | $3A-6B+2C$ | $-\sqrt{3/2}B$ |
| $b_1b_2e$ | $-3\sqrt{2/2}B$ | $2\sqrt{3}B$ | $-\sqrt{3/2}B$ | $3A-3B+2C$ |

| $^2A_2$ | $a_1b_1b_2$ | $e^2a_1$ | $e^2b_1$ | $e^2b_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $a_1b_1b_2$ | $3A-8B+2C$ | $3\sqrt{2}B$ | 0 | 0 |
| $e^2a_1$ | $3\sqrt{2}B$ | $3A+B+2C$ | 0 | 0 |
| $e^2b_1$ | 0 | 0 | $3A-9B+2C$ | 0 |
| $e^2b_2$ | 0 | 0 | 0 | $3A-6B+3C$ |

| $^2B_2$ | $e^2a_1$ | $e^2b_1$ | $e^2b_2$ |
|---|---|---|---|
| $e^2a_1$ | $3A-B+2C$ | 0 | $2\sqrt{6}B$ |
| $e^2b_1$ | 0 | $3A-9B+2C$ | 0 |
| $e^2b_2$ | $2\sqrt{6}B$ | 0 | $3A+C$ |

| $^4E$ | $a_1b_1e$ | $a_1b_2e$ | $b_1b_2e$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e$ | $3A-12B$ | $3B$ | $\sqrt{3}B$ |
| $a_1b_2e$ | $3B$ | $3A-12B$ | $-2\sqrt{3}B$ |
| $b_1b_2e$ | $\sqrt{3}B$ | $-2\sqrt{3}B$ | $3A-6B$ |

| $^4A_2$ | $a_1b_1b_2$ | $e^2b_1$ |
|---|---|---|
| $a_1b_1b_2$ | $3A-12B$ | 0 |
| $e^2b_1$ | 0 | $3A-15B$ |

| $^4B_2$ | $e^2a_1$ |
|---|---|
| $e^2a_1$ | $3A-3B$ |

| $^4A_1$ | $e^2b_2$ |
|---|---|
| $e^2b_2$ | $3A-15B$ |

*Table 6*

**The $F(A,B,C)$ functions for $d^4$**

| $^1A_1$ | $e^4$ | $a_1b_1e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $e^4$ | $6A-6B+8C$ | $0$ | $-3\sqrt{2}B$ |
| $a_1b_1e^2$ | $0$ | $6A-10B+5C$ | $0$ |
| $b_1b_2e^2$ | $-3\sqrt{2}B$ | $0$ | $6A-12B+4C$ |

| $^3A_2$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-11B+3C$ | $0$ | $0$ |
| $a_1b_2e^2$ | $0$ | $6A-11B+4C$ | $0$ |
| $b_1b_2e^2$ | $0$ | $0$ | $6A-3B+6C$ |

| $^1B_1$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ |
|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-4B+7C$ | $3B$ |
| $a_1b_2e^2$ | $3B$ | $6A-10B+4C$ |

| $^3A_1$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-11B+4C$ | $0$ | $0$ |
| $a_1b_2e^2$ | $0$ | $6A-15B+3C$ | $\sqrt{3}B$ |
| $b_1b_2e^2$ | $0$ | $\sqrt{3}B$ | $6A-12B+3C$ |

| $^1A_2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|
| $a_1b_2e^2$ | $6A-7B+5C$ | $0$ |
| $b_1b_2e^2$ | $0$ | $6A-3B+7C$ |

| $^3B_1$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-5B+6C$ | $3B$ | $-2\sqrt{6}B$ |
| $a_1b_2e^2$ | $3B$ | $6A-18B+3C$ | $0$ |
| $b_1b_2e^2$ | $-2\sqrt{6}B$ | $0$ | $6A-15B+3C$ |

*Table 6* (continued)

| $^1E$ | $a_1e^3$ | $b_1e^3$ | $b_2e^3$ |
|---|---|---|---|
| $a_1e^3$ | $6A+2B+6C$ | $-5\sqrt{3}\ B$ | $-5\sqrt{3}B$ |
| $b_1e^3$ | $-5\sqrt{3}\ B$ | $6A-12B+6C$ | $3B$ |
| $b_2e^3$ | $-5\sqrt{3}\ B$ | $3B$ | $6A-12B+6C$ |

| $^1B_2$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-10B+4C$ | $^3/_2B$ | 0 |
| $a_1b_2e^2$ | $^3/_2B$ | $6A-B+7C$ | 0 |
| $b_1b_2e^2$ | 0 | 0 | $6A-9B+5C$ |

| $^3E$ | $a_1e^3$ | $b_1e^3$ | $b_2e^3$ |
|---|---|---|---|
| $a_1e^3$ | $6A+B+5C$ | $-4\sqrt{3}\ B$ | $-4\sqrt{3}\ B$ |
| $b_1e^3$ | $-4\sqrt{3}\ B$ | $6A-15B+5C$ | $6B$ |
| $b_2e^3$ | $-4\sqrt{3}\ B$ | $6B$ | $6A-15B+5C$ |

| $^3B_2$ | $a_1b_1e^2$ | $a_1b_2e^2$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-14B+3C$ | $3B$ | $-3\sqrt{3}\ B$ |
| $a_1b_2e^2$ | $3B$ | $6A-4B+6C$ | 0 |
| $b_1b_2e^2$ | $-3\sqrt{3}\ B$ | 0 | $6A-9B+4C$ |

| $^5A_2$ | $a_1b_1e^2$ | $^5A_1$ | $a_1b_2e^2$ | $^5B_1$ | $b_1b_2e^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_1b_1e^2$ | $6A-21B$ | $a_1b_2e^2$ | $6A-25B$ | $b_1b_2e^2$ | $6A-21B$ |

*Table 7*

**The $F(A,B,C)$ functions for $d^5$**

| $^2E$ | $e^3a_1b_1$ | $e^3a_1b_2$ | $e^3b_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $e^3a_1b_1$ | $10A-12B-8C$ | $3B$ | 0 |
| $e^3a_1b_2$ | $3B$ | $10A-12B+8C$ | $-4\sqrt{3}\ B$ |
| $e^3b_1b_2$ | 0 | $-4\sqrt{3}\ B$ | $10A-20B+8C$ |

*Table 7* (continued)

| $^4E$ | $e^3a_1b_1$ | $e^3a_1b_2$ | $e^3b_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $e^3a_1b_1$ | $10A-21B+6C$ | $0$ | $2\sqrt{3}\ B$ |
| $e^3a_1b_2$ | $0$ | $10A-25B+6C$ | $-4\sqrt{3}\ B$ |
| $e^3b_1b_2$ | $2\sqrt{3}\,B$ | $-4\sqrt{3}\ B$ | $10A-23B+6C$ |

| $^2A_1$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-21B+6C$ |

| $^4A_1$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-25B+4C$ |

| $^2A_2$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-12B+9C$ |

| $^4A_2$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-16B+7C$ |

| $^4B_1$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-25B+4C$ |

| $^6B_1$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-35\ B$ |

| $^2B_2$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-18B+7C$ |

| $^4B_2$ | $e^2a_1b_1b_2$ |
|---|---|
| $e^2a_1b_1b_2$ | $10A-22B+5C$ |

Let $f_1(S\,\Gamma)$ and $f_2(S'\,\Gamma')$ be two functions corresponding to the multiplicities $S$ respective $S'$ and to the representations $\Gamma$ respective $\Gamma'$; the corresponding matrix element will be:

$$\int f_1(S\,\Gamma)\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}f_2(S'\,\Gamma')\,d\tau = F(A,\,B,\,C)\ \ \delta\ (S,\,S')\ \ \delta\,(\Gamma,\,\Gamma')$$

where $F(A,\,B,\,C)$ are functions of the Racah's parameters $A$, $B$, $C$,[4] given in tables 4–7 and $\delta\,(S,\,S')$ and $\delta\,(\Gamma,\,\Gamma')$ Kroneker's symbols.

---

[4] J. S. Griffith, "The Theory of Transition-metal Ions", Cambridge at the University Press, 1964, p. 83 266.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 175–178 (1968)

# STUDIES ON FURFURAL. XLII.

# SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIA IN BINARY SYSTEMS OF FURFURAL, MONOFURFURYLIDENE-ACETONE AND DIFURFURYLIDENE-ACETONE

FLORENTINA AVRAMESCU

Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest,
Bd. Republicii, 13

*Received July 16, 1966*

Solidus and liquidus curves for the binary mixtures $F+F_2Ac$ (I), $F+FAc$ (II) and $FAc + F_2Ac$ (III) have been determined. F and $F_2Ac$ are completely miscible in both liquid and solid phases. A minimum is observed at $x_{F_2Ac} = 0.075$ and $t = -46°$. The phase diagram for system II shows an eutectic point at $x_{FAc} = 0.101$ and $t = -43°$. The phase diagram for system III shows that FAc and $F_2Ac$ are miscible in liquid phase in all proportions while in the solid phase a miscibility gap in the range of compositions $0.288 < x_{F_2Ac} < 0.490$ is observed. Liquidus curves intersect one another in the point $x_{F_2Ac} = 0.420$ and $t = 16°$.

Monofurfurylidene-acetone (FAc) and difurfurylidene-acetone ($F_2Ac$) are the main components of the product of condensation of furfural (F) with acetone (Ac) catalysed by NaOH. This product is usually called "FA monomer". Although FAc and $F_2Ac$ melt at 37° and 54° respectively, their mixture is an oil-like liquid even at room temperature over a rather large range of compositions. Then the resinification of FAc and $F_2Ac$ occur as pointed out by Isăcescu and co-workers, [1] in furfural solutions. Therefore a better knowledge of the solubility of the two components in furfural is obviously of interest. In order to answer these questions we determined the solid-liquid phase diagram for the three binary systems $F + F_2Ac$ (I), $F + FAc$ (II) and $FAc + F_2Ac$ (III).

## I. EXPERIMENTAL

*Substances.* F, $F_2Ac$ and FAc have been obtained and purified as described by Isăcescu and co-workers. [2]

*Procedure.* A series of mixtures of various compositions covering the entire range of compositions has been prepared for each of the three binary systems. Each mixture was melted and stirred with the thermometer to become homogeneous and then cooled under stirring to give a pulver-like mass. When cooling these melted samples their viscosity increased considerably. This resulted in a very slow rate of crystallization and the undercooled liquid solution had a remarkable stability. In fact crystallization occurred only after stirring for about thirty minutes. For this reason we followed the temperature - time curve under heating of the samples. Temperature has been read every 15 seconds but we tried to observe also visually the moment when the first drop of liquid appeared, obtaining thus a point on solidus curve, and the moment when the last crystals melted, obtaining a point on liquidus curve, at the composition of that sample. Each point has been determined on two samples prepared every time from fresh purified substances.

---

[1] I. G. Murgulescu, D. A. Isăcescu, E. J. Tomuş and F. Tomuş, *Rev. Roumaine Chim.* **7**, 583 (1965).

[2] D. A. Isăcescu, V. Ursu, I. Rebedea and F. Tomuş, *Anal. Univ. Bucureşti, Chim.*, **2**, 87 (1965).

The accuracy of readings on liquidus curve was ±0.1° but it was less for the readings on solidus curve, namely ±0.5°.

The samples were cooled using refrigerating mixtures of ice and salt for FAc + $F_2Ac$ samples and liquid air for the samples of F + FAc and F + $F_2Ac$ of higher content in the second component.

## II. RESULTS

The temperature-composition diagram for the F + $F_2Ac$ system is shown in figure 1 where solidification temperatures (solidus curve) and melting temperatures (liquidus curve) are plotted against mole fractions of $F_2Ac$, $x_{F_2Ac}$. This diagram shows that the two components are miscible in both liquid and solid phase forming a continuous series of mixed crystals. Solidus and liquidus curves exhibit a minimum at $x_{F_2Ac} = 0.075$ and $t = -46°$.

For F + FAc system the temperature-composition diagram is shown in figure 2. This diagram shows that the two components do not form mixed crystals. The two liquidus curves intersect one another in the eutectic point. The eutectic mixture has the composition $x_{FAc} = 0.101$ and melts at $t = -43°$. The low content of FAc in the eutectic mixture is to be expected owing to the great difference between the melting points of the two components.

The FAc + $F_2Ac$ system, for which melting and crystallization temperatures are plotted in figure 3 against mole fraction of $F_2Ac$, $x_{F_2Ac}$, exhibits a miscibility gap in the series of mixed crystals covering the range of composition $0.288 < x_{F_2Ac} < 0.490$.

The two liquidus curves intersect each other in the point $x_{F_2Ac} = 0.420$ and $t = 16°$.

## III. DISCUSSION

It is known that compounds having similar molecular structures form perfect solutions in both liquid and solid phases. The liquidus and solidus curves are described for these systems by the van Laar equations and the temperature-composition diagram has in this case the aspect shown by dotted lines in figure 1. However, a minimum or a maximum may appear on the two curves if the molecular structures of the two components are not quite similar, as it seems to be the case of the F + $F_2Ac$

system. If molecular structures of the two components are even more different it may prevent formation of mixed crystals though they are yet completely miscible in the liquid phase. In this case the temperatures of

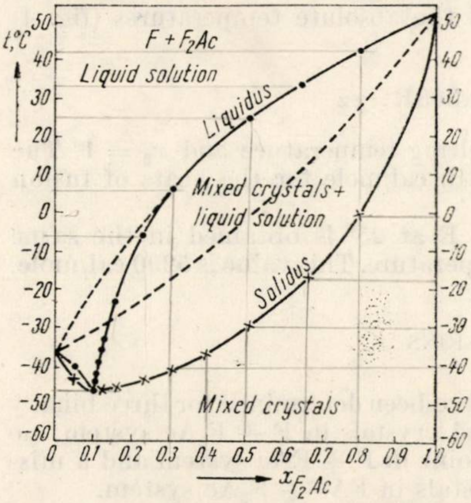


Fig. 1. — Solid-liquid phase diagram for F + $F_2Ac$ system.

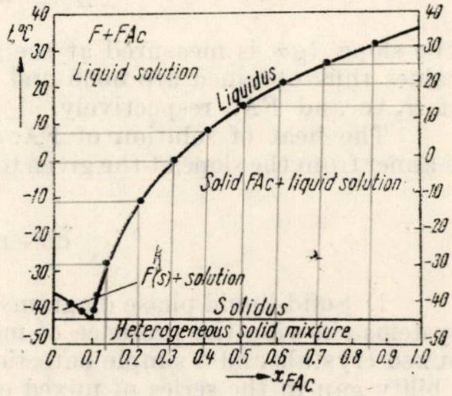


Fig. 2. — Solid-liquid phase diagram for F + FAc system.

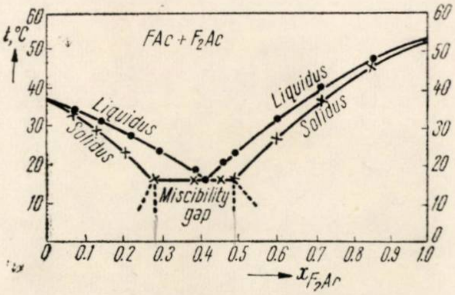


Fig. 3. — Solid-liquid phase diagram for FAc + $F_2Ac$ system.

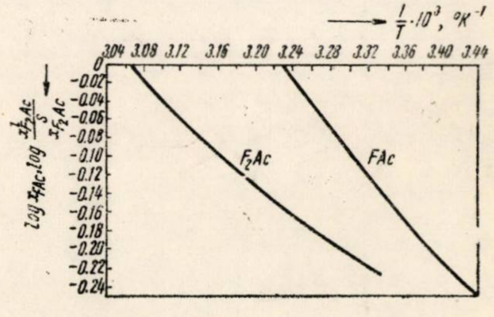


Fig. 4. — Logarithms of mole fraction of the solute against the inverse of the absolute temperature.

equilibrium between each of the solid components and the liquid solution are given by the Schröder's equation and the corresponding curves intersect in the eutectic point. The system F + FAc furnishes an example of this kind.

The fact that $F_2Ac$ does form mixed crystals with F while FAc does not, may be understandable if we take into account the structure of these molecules. In $F_2Ac$ the two furfural rest surround the acetone rest so that the external field of $F_2Ac$ molecule approaches that of the simple F molecule. In the case of FAc the contribution of the acetone rest to the external field of FAc molecule is much more important so that it differs to such an extent from that of simple F molecule that the two components are no more capable to form mixed crystals.

From the solubility data given above, the heats of fusion have been computed using the slopes of the plots of logarithms of the solute mole fraction, log $x_2$, against the inverse of the absolute temperatures (fig. 4) by the aid of the formula

$$\Delta^f H_2^0 = -\,2.303\mathrm{R}\,.\,\mathrm{tg}\alpha$$

The slope tg$\alpha$ is measured at the melting temperature and $x_2 = 1$. The values thus obtained are 5560 and 5340 cal/mole for the heats of fusion of $F_2Ac$ and FAc respectively.

The heat of solution of FAc in F at 25° is obtained in the same manner from the slope at the given temperature. This value is 5290 cal/mole.

## CONCLUSIONS

1. Solid-liquid phase diagrams have been determined for three binary systems showing the presence of mixed crystals in F + $F_2Ac$ system, no mixed crystals and a simple eutectic point in F + FAc system and a miscibility gap in the series of mixed crystals in FAc + $F_2Ac$ system.

2. The heats of fusion of $F_2Ac$ and FAc and the heat of solution of FAc in F at 25° have been computed from the temperature dependence of solubility of these two compounds in furfural.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 179–184 (1968)

# L'UTILISATION DES HÉTÉROPOLYCOMBINAISONS COMME ÉCHANGEURS D'ÉLECTRONS. II

## L'UTILISATION DU PHOSPHOMOLYBDOVANADATE DE NITRON COMME ÉCHANGEUR D'ÉLECTRONS

RALUCA RIPAN et A. ŞUTEU

Institut de chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 21 juillet 1967*

Dans le présent travail on montre le comportement du phosphomolybdovanadate de nitron comme échangeur d'électrons. On a déterminé la capacité dynamique de réduction et d'oxydation de cet échangeur envers les ions de $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ et la capacité dynamique d'oxydation exercée sur l'acide ascorbique, ainsi que la capacité dynamique de réduction exercée sur le $K_2Cr_2O_7$. On a déterminé aussi les capacités statiques d'oxydation de l'ion $Fe^{2+}$ et de l'acide ascorbique.

La littérature de spécialité reflète, les dernières années, une préoccupation sérieuse pour la réalisation des résines échangeurs d'électrons, capables de participer réversiblement dans des réactions redox.

Les premières résines à propriétés d'échangeurs d'électrons ont été les résines anioniques imprégnées de sels d'argent ou de cuivre proposées par Mills et Dickinson.[1]

Cassidy et collab.[2] ont étudié des résines échangeurs d'électrons, à base de polymères vinylehydroquinoniques, possédant comme groupement actif le système redox hydroquinone-quinone.

Des composés au même groupement actif, mais obtenus à l'aide de la condensation du phénol, du formaldéhyde et de l'hydroquinone ont été proposés par Manecke.[3,4] Gregor et collab.[5] ont étudié comme échangeur d'électrons un copolymère de polystiren-divinylbenzène, possédant comme groupement actif le système redox cystéine-cystine. Basé sur le même copolymère polystiren-divinylbenzène, Sanson[6] a synthétisé une autre résine échangeur d'électrons, possédant comme groupement actif le système redox bleu de méthylène — le leucodérivé du bleu de méthylène.

---

[1] C. Mills et B. Dickinson, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2842 (1944).

[2] H. G. Cassidy, *Ann. Chem. Soc.*, **75**, 1610 (1953) ; **78**, 2525 (1956) ; **79**, 4360 (1957) ; *J. Polymer. Sci.*, **19**, 307 (1956) ; **20**, 417 (1956) ; **23**, 271 (1956).

[3] E. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **67**, 189 (1953) ; **68**, 363 (1954) ; *Angew. Chem.*, **67**, 613 (1955).

[4] G. Manecke et G. Bohr, *Naturwiss.*, **44**, 260 (1957) ; *Z. Elektrochem.*, **62**, 311 (1958).

[5] H. P. Gregor, D. Dolar et G. H. Joeschik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3675 (1955).

[6] B. Sanson, *Chem. Technik*, **10**, 580 (1958).

Une autre résine à base du même copolymère de polystyrol-divinylbenzène, mais avec le groupement actif ferricen-ferrocène, a été étudiée par Sanson et Sigmund. [7]

Dans un travail antérieur[8] nous avons démontré que le phosphomolybdovanadate de quinine se comporte comme échangeur d'électrons inorganiques avec un fonctionnement réversible. Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'étudier le phosphomolybdovanadate de nitron comme nouvel échangeur d'électrons, étant donné que le phosphomolybdovanadate de nitron est très stable envers les oxydants.

Nous avons obtenu le phosphomolybdovanadate de nitron à partir de l'acide avec la composition $H_5\,[PMo_{10}V_2O_{40}]$, préparé par la méthode de Kokorine et Polotebnove. [9]

L'acide a été précipité par une solution aqueuse d'acétate de nitron en acide acétique et, après la filtration par un creuset filtrant $G_4$, le précipité jaune obtenu a été lavé avec de l'eau chaude acidulé avec du $H_2SO_4$ ($pH \simeq 1$), jusqu'à une réaction négative pour le nitron.

Le précipité ainsi obtenu a été séché à une lampe infrarouge, et par analyse on a déterminé, pour les composants, un rapport correspondant à la formule $(\text{nitron H})_5\,[PMo_{10}V_2O_{40}]$. Pour l'analyse on a appliqué la désagrégation par un mélange de $H_2SO_4$ conc. et de $KNO_3$ et après la solubilisation on a déterminé le molybdène gravimétrique comme oxynate, le vanadium ayant été préalablement réduit jusqu'au vanadium tétravalent et complexé de l'EDTA, afin d'empêcher sa précipitation, comme oxynate. [10]

Le vanadium a été ultérieurement déterminé sur une autre épreuve, par différence de la somme des oxynates de molybdène et de vanadium.

Le phosphore a été déterminé colorimétriquement par la méthode de Chareton et collab. [11] et l'azote a été déterminé par la méthode de Dumas.

Pour établir la capacité dynamique d'échange on a utilisé la méthode des courbes d'élution, proposée par Gapon et Iupakhina [12] pour l'étude de l'échange ionique.

Pour déterminer la capacité dynamique d'échange, par cette méthode, on a introduit dans une colonne 2 g d'échangeur, en passant par-dessus une solution d'électrolyte, à vitesse constante, on a collecté l'éluat par des fractions d'un ml et on y a déterminé la concentration des ions échangés sur la colonne d'échangeur. A l'aide de ces données on tracera le graphique $\frac{\text{m val}}{\text{1 g échangeur/ml}} = f(\text{ml})$ et par intégration graphique on obtiendra la capacité dynamique totale d'échange.

On a déterminé pour la première fois la capacité dynamique d'oxydation d'échangeur sur la forme oxydée, envers les ions $Fe^{2+}$, en pesant 2 g de phosphomolybdovanadate de nitron que l'on a introduits dans une colonne, en y faisant passer une solution de $FeSO_4$ 0,1 N, acidulée, au $pH = 1$. On a collecté l'éluat par fractions d'un ml, dans lesquelles on a titré, par du $KMnO_4$ 0,1 N, le $Fe^{2+}$ resté inoxydé par l'échangeur ; le $Fe^{2+}$ oxydé par l'échangeur a été calculé par différence. La courbe d'élution obtenue sur la base de ces données est tracée sur la figure 1.

On a planimétré la surface ABCDOA délimitée par la courbe et l'axe des abscisses et on l'a trouvée égale à $6{,}59.10^3$ mm².

Il résulte de la figure 1 qu'un mm² $= 4.10^{-5}$ mval de $Fe^{2+}$ oxydés par 1 g d'échangeur.

---

[7] B. Sanson et S. Sigmund, *Angew. Chem.*, **73**, 299 (1961).

[8] R. Ripan et A. Şuteu, *Revue Roumaine de Chimie*, **12**, 1339 (1967).

[9] H. A. Kokorine et N. A. Polotebnove, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 304 (1957).

[10] L. Erdey, « A. Kémiai analizis sulyszerinti modszerei», vol. 2, Akad. Kiadó, Budapest, 1960, p. 527.

[11] B. Chareton, F. Chouveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chem. analyt.*, **47**, 17 (1965).

[12] E. A. Gapon et E. C. Iupakhina, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **72**, 721 (1950).

La capacité dynamique totale d'oxydation rapportée à 1 g d'échangeur est par conséquent égale à

$$CDT_{(ox\ Fe^{2+})} = 6{,}59.10^3.4.10^{-5} = 0{,}263 \text{ mval de } Fe^{2+} \text{ ox.}$$

La surface ABDOA = 3,90.10³ mm² représente la capacité dynamique d'oxydation avant le saut, rapportée à un g d'échangeur étant, par conséquent, égale à

$$CDAS_{(ox\ Fe^{2+})} = 3{,}90.10^3.4.10^{-5} = 0{,}156 \text{ mval de } Fe^{2+} \text{ ox.}$$

La capacité dynamique a été déterminée dans les mêmes conditions que l'étude d'échange électronique du phosphomolybdovanadate de quinine.[8] La comparaison des valeurs obtenues démontre que, dans le cas du phosphomolybdovanadate de nitron, ces valeurs sont moindres, ce qui s'explique par la vitesse de fonctionnement plus petite de ce dernier échangeur.

Afin de déterminer la capacité statique d'oxydation du $Fe^{2+}$ on a pesé un g de phosphomolybdovanadate de nitron que l'on a introduit dans un flacon de titrage, en y ajoutant 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 *n* et du $CO_2$ ; on a fermé ensuite le flacon et 48 heures après on a introduit de nouveau 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 *n* ; 48 heures plus tard, le contenu, ayant été filtré, on y a déterminé par titrage avec du $KMnO_4$ le $Fe^{2+}$ resté inoxydé par l'échangeur.

La capacité statique d'oxydation du $Fe^{2+}$ rapportée à un g d'échangeur a été trouvée égale à

$$CS_{(ox\ Fe^{2+})} = 1{,}44 \text{ mval de } Fe^{2+}$$

Ce résultat rapporté à une mole de phosphomolybdovanadate de nitron a été trouvé égal à 3,77 mval de $Fe^{2+}$, ce qui démontre que l'anion phosphomolybdovanadique se comporte dans la réaction d'oxydation des ions $Fe^{2+}$ comme échangeur, en acceptant un nombre de quatre électrons. On a déterminé ensuite la capacité d'oxydation de l'acide ascorbique, dans les conditions dynamiques et statiques.

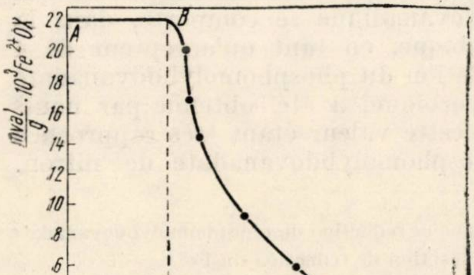


Fig. 1. — Capacité dynamique d'oxydation du phosphomolybdovanadate de nitron, par rapport au $Fe^{2+}$.

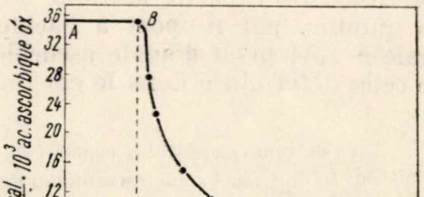


Fig. 2. — Capacité dynamique d'oxydation du phosphomolybdovanadate de nitron, par rapport à l'acide ascorbique.

Pour déterminer la capacité dynamique d'oxydation de l'acide ascorbique, on a passé sur la même colonne remplie avec 2 g de phosphomolybdovanadate de nitron, sous la forme d'oxyde, une solution d'acide ascorbique 0,1 *n*, acidulée avec du $H_2SO_4$, à un pH $\simeq$ 1, et on a titré dans l'éluat l'acide ascorbique par du $KBrO_3$, d'après la méthode de Schulek et collab.[13] Les données obtenues ont été représentées par la courbe d'élution indiquée sur la figure 2.

---

[13] E. Schulek, I. Kovács et P. Rosza, *Z. analyt. Chem.*, **17**, 121 (1941).

La surface ABCDOA = $7{,}28.10^3$ mm$^2$, conformément la à figure 2, 1 mm$^2$ = $4.10^{-5}$ mval acide ascorbique oxydé par 1 g d'échangeur donc,

$$CTD_{(\text{ox ac. ascorbique})} = 7{,}28.10^3 . 4.10^{-5} = 0{,}691 \text{ mval d'ac. ascorbique ox.}$$

La surface ABDOA = $8{,}18.10^3$ mm$^2$

$$CDAS_{(\text{ox ac. ascorbique})} = 8{,}18.10^3 . 4.10^{-5} = 0{,}327 \text{ mval d'ac. ascorbique ox.}$$

En comparant cette capacité avec la capacité déterminée dans les mêmes conditions pour le phosphomolybdovanadate de quinine[8] ($CDT_{\text{ox ac. ascorbique}}$ = 0,770 mval d'ac. ascorbique) il résulte que les valeurs obtenues sont égales, dans la limite des erreurs expérimentales.

En outre, on a déterminé la capacité statique d'oxydation de l'acide ascorbique.

Dans ce but, on a pesé, de même que dans le cas précédent, un g de phosphomolybdovanadate de nitron, sous la forme oxydée, en ajoutant 25 ml d'acide ascorbique 0,1 *n*, en y ajoutant de nouveau, après 48 heures, 25 ml d'acide ascorbique 0,1 *n*; le contenu a été filtré après 48 heures, en titrant dans le filtrat par la méthode bromatométrique l'acide ascorbique inoxydé par l'échangeur.

La capacité statique d'oxydation de l'acide ascorbique rapportée à un g d'échangeur a été trouvée égale à

$$CS_{(\text{ox ac. ascorbique})} = 1{,}56 \text{ mval d'ac. ascorbique ox.}$$

Cette valeur rapportée à une mole de phosphomolybdovanadate de nitron a été trouvée égale à 4,035 équivalents acide ascorbique, ce qui démontre que l'anion phosphomolybdovanadique se comporte, dans la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique, en tant qu'accepteur de 4 électrons. La capacité statique d'oxydation du phosphomolybdovanadate de quinine, par rapport à l'acide ascorbique, a été obtenue par nous[8] égale à 1,54 mval d'acide ascorbique, cette valeur étant très rapprochée de celle déterminée dans le cas du phosphomolybdovanadate de nitron.

On a déterminé ensuite la capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de nitron (réduit par l'acide ascorbique) dans la réaction de réduction du $Fe^{3+}$.

A cette fin, on a passé par-dessus l'échangeur réduit avec de l'acide ascorbique une solution de $Fe^{3+}$, en titrant dans l'éluat le $Fe^{2+}$ résulté. La courbe d'élution est donnée sur la figure 3.

La surface ABCDOA = $9{,}69 \cdot 10^3$ mm$^2$.

Conformément à la figure 3, 1 mm$^2$ = $0{,}8.10^{-4}$ mval de $Fe^{3+}$ réd. par un g d'échangeur donc,

$$CDT_{(\text{réd. } Fe^{3+})} = 9{,}69.10^3 . 4.10^{-5} = 0{,}387 \text{ mval de } Fe^{3+} \text{ réd.}$$

la surface ABCDOA = $4{,}45 \cdot 10^3$ mm$^2$

$$CDAS_{(\text{réd. } Fe^{3+})} = 4{,}45.10^3 . 4.10^{-5} = 0{,}128 \text{ mval } Fe^{3+} \text{ réd.}$$

En examinant $CDT_{\text{réd. } Fe^{3+}}$ = 0,387 mval de $Fe^{3+}$ réd. en comparaison de $CDT_{(\text{ox ac. ascorbique})}$ = 0,691 mval d'ac. ascorbique, on constate que la capacité dynamique de la réduction du $Fe^{2+}$ est moindre, en comparaison de la capacité dynamique d'oxydation de l'acide ascorbique. Cette différence s'explique par le fait que les ions $Fe^{3+}$ n'oxydent pas l'échangeur jusqu'au stade initial d'oxydation.

On a déterminé de la même manière la capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de nitron (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique) dans la réaction de réduction du $K_2Cr_2O_7$ ; à cette fin on a passé par-dessus l'échangeur réduit, une solution de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 *n*, en ajoutant dans l'éluat un excès de $FeSO_4$ 0,1 *n* et en titrant par du $K_2Cr_2O_7$. Le $K_2Cr_2O_7$ réduit par l'échangeur a été calculé par différence. La courbe d'élution est donnée sur la figure 4.

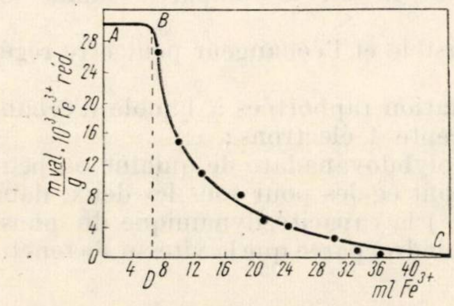


Fig. 3. — Capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de nitron (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique), par rapport au $Fe^{3+}$.

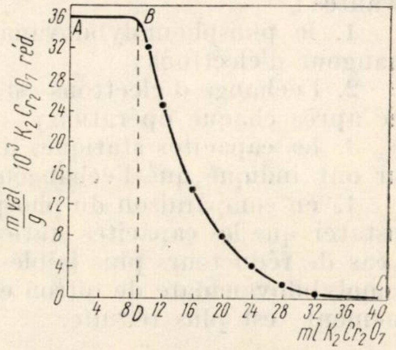


Fig. 4. — Capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de nitron (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique), par rapport à $K_2Cr_2O_7$.

La surface ABCDOA $= 15{,}96.10^3$ mm².

De la construction de la figure 4, il résulte qu'un mm² $= 4.10^{-5}$ mval de $K_2Cr_2O_7$ réd./1 g échangeur donc,

$$CDT_{(\text{réd. } K_2Cr_2O_7)} = 15{,}96.10^3.4.10^{-5} = 0{,}638 \text{ mval de } K_2Cr_2O_7 \text{ réd.}$$

a surface ABDOA $= 8{,}19.10^3$ mm²

$$CDAS_{(\text{réd. } K_2Cr_2O_7)} = 8{,}19.10^3.4.10^{-5} = 0{,}327 \text{ mval de } K_2Cr_2O_7 \text{ réd.}$$

En comparaison de $CDT_{(\text{ox ac. ascorbique})} = 0{,}691$ mval on constate que ces deux valeurs sont assez rapprochées, ce qui démontre que l'échangeur a un fonctionnement réversible. La différence qui existe entre ces deux valeurs s'explique par un processus d'oxydation de l'échangeur, oxydation qui a lieu par l'oxygène contenu dans l'eau dont on a lavé la colonne d'échangeur, pour éliminer l'excès d'acide ascorbique.

De même, les valeurs comparables entre elles démontrent que le phosphomolybdovanadate de nitron est stable aussi envers les oxydants assez forts comme le $K_2Cr_2O_7$.

Toutes les valeurs obtenues sont la moyenne de cinq déterminations effectuées sur la même colonne et la concordance des valeurs démontre que l'échangeur se comporte réversiblement. Puis on a déterminé quelques constantes physiques du phosphomolybdovanadate de nitron, nécessaires pour la caractérisation physique d'un échangeur.

Ainsi, pour la densité apparente on a trouvé la valeur de 0,4224 g/ml.

Le volume interstitiel déterminé était de 2,4 ml. L'échangeur a été mojaré et passé au tamis de 300 mailles/cm².

La détermination du volume de gonflement a démontré que ce phénomène n'est pas enregistré dans le cas du phosphomolybdovanadate de nitron.

## CONCLUSIONS

Les données susmentionnées permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. le phosphomolybdovanadate de nitron se comporte comme un échangeur d'électrons ;
2. l'échange d'électrons est réversible et l'échangeur peut être régénéré après chaque opération ;
3. les capacités statiques d'oxydation rapportées à 1 mole d'échangeur ont indiqué que l'échangeur accepte 4 électrons ;
4. en comparaison du phosphomolybdovanadate de quinine on peut constater que les capacités statiques sont égales pour tous les deux, dans les cas de réducteurs plus faibles ($Fe^{2+}$) la capacité dynamique du phosphomolybdovanadate de nitron est moindre, parce que la vitesse de fonctionnement est plus réduite.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 185–189 (1968)

# ÉLECTROLYSE DE L'OR DES SOLUTIONS DE THIOURÉE

S. TĂTARU

**Division des Recherches Technologiques pour Métaux Rares, Bucarest, Şos. Măgurele**

*Reçu le 14 juin 1967*

**On a étudié la possibilité de la précipitation électrolytique de l'or, en utilisant un électrolyte nouveau – les solutions acides de thiourée (thiocarbamide) et on a déterminé l'influence de divers paramètres tels que : la densité du courant, la concentration de l'or et la circulation de l'électrolyte sur le rendement Faraday.**

La précipitation électrolytique de l'or est fréquemment utilisée dans la pratique de laboratoire et industrielle. Le procédé proposé par Wohlwill[1–4] de précipiter l'or au cathode des solutions chlorhydriques constitue l'une des méthodes de raffinage de l'or. Les solutions cyanhydriques de l'or peuvent également être soumises à l'électrolyse pour la séparation de l'or ou dans la technique de la galvanisation. Dans ce dernier cas on peut utiliser aussi une combinaison auro-ammoniacale $Au_2O_3(NH_3)_n$ qui est très instable et explosive au choc. [5] Bien que ces méthodes utilisent des réactifs dangereux elles ont complètement remplacé les procédés d'obtention de l'or pur, par précipitation avec $FeSO_4$ ou par barbotage de l'or fondu au jet de chlore, utilisés auparavant. Etant l'un des métaux les plus électropositifs on peut s'attendre à ce que les procédés d'obtention de l'or extra-pur se développent sur la base du principe de l'électrolyse.

Les expériences susmentionnées ont eu comme but d'établir la possibilité de la précipitation électrolytique de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée, [6] la solubilité de ce métal dans des pareilles solutions [7–11] étant connue.

---

[1] E. Wohlwill, *Z. Elektrochem.*, **4**, 372 (1898).

[2] E. Wohlwill, *Z. Elektrochem.*, **4**, 402 (1898).

[3] E. Wohlwill, *Z. Elektrochem.*, **4**, 421 (1898).

[4] W. Hittorf et H. Salkovsky, *Z. phys. Chem.*, **28**, 546 (1899).

[5] V. I. Lainer et N. T. Kudriavtsev, «Osnovy galvanosteghii », vol. 1er, Metallurghizdat, Moscou, 1953, p. 303.

[6] S. Tătaru, « Primenenie ionobmennoi tekhnologhi v usloviakh flotatzionno-tsianistogo protsessa » (thèse), MISIS, Moscou, 1962.

[7] I. E. Reinolds, *Ann. Chem. Pharm.*, **150**, 235 (1868).

[8] N. S. Kurnakov, *Zhur. Russ. Physiko-Khimitcheskogo ob-va*, **1891**, 559.

[9] I. N. Plaksin et M. A. Kozhukhova, Avtorskoje svidetelstvo S.S.S.R., n° 62487, 1943.

[10] I. N. Plaksin et S. Tătaru, *Rev. Minelor*, **6**, 260 (1962).

[11] S. Tătaru, *St. Cercet. metalurgie*, **2**, 197 (1965).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a soumis à l'électrolyse des solutions aurifères obtenues par la dissolution de l'or dans des solutions chlorhydriques de thiourée, ainsi que des solutions obtenues après l'élution de l'or, à l'aide de la thiourée acidulée, des résines échangeurs d'ions, bases fortes. [6, 11] La teneur de l'électrolyte en or étant différente elle est mentionnée pour chaque expérience à part.

On a effectué l'électrolyse dans des cuves de laboratoire en plexiglas V = 250 ml, en utilisant comme cathode une lame en or électrolytique ayant une épaisseur d'un mm ou des cathodes en graphite de 34×30×9 mm. Comme anode on a utilisé, dans tous les cas, des lames de graphite ayant les dimensions susmentionnées. Pendant l'électrolyse on a soumis l'électrolyte à une agitation pneumatique continuelle, à l'aide d'un barboteur ayant le $d = 1$ mm. Le cas échéant, on a chauffé l'électrolyte à l'aide des vannes d'eau. La circulation de l'électrolyte a été également assurée par un siphon qui pouvait réaliser des vitesses de circulation de 125 à 750 ml/h (0,5–5 volumes/h).

La tension d'électrolyse a été maintenue constamment à la valeur de 1,6 V, à l'aide d'une échelle, tandis que la densité du courant à été variée en fonction des nécessités de l'expérience

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Bien que la thiourée soit fréquemment ajoutée dans la composition des électrolytes pour obtenir des précipités plus fins et plus compacts, l'utilisation de ce réactif dans l'électrolyse de l'or a été proposée pour la première fois par nous. [6, 12] Notre priorité dans ce domaine a été mentionnée dans le livre monographique de Baïmakov et Zhourine. [13] Des recherches ultérieures nous ont permis d'établir quelques dépendances quantitatives dans le cas de l'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques dethiourées.

### *Dépendance du rendement Faraday, de la concentration de l'or dans l'électrolyte*

La dépendance du rendement du courant (rendement Faraday), en fonction de la concentration initiale de l'or dans l'électrolyte a été établie en utilisant des solutions à une concentration de l'or variable et en maintenant constantes la concentration de la thiourée – 8,15%, de l'acide chlorhydrique –2%, la densité du courant 200 A/m$^2$, le potentiel 1,6 V et la distance entre les électrodes de 40 mm.

En ce qui concerne la température de l'électrolyte, elle a été de +23° et on a pratiqué l'agitation pneumatique de l'électrolyte, dans les conditions mentionnées ci-dessus, sauf la circulation. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 1.

On peut observer que le rendement Faraday s'abaisse avec la concentration de l'or dans l'électrolyte. En ce qui concerne la qualité du précipité cathodique de l'or il faut souligner que dans la première période de

---

[12] I. N. Plaksin et S. Tătaru, *Izvest. V. U. Z. M.V.O. S.S.S.R., Tsvetnaia Met.*, 2, 106 (1964).

[13] I. V. Baïmakov et A. I. Zhourine, « Elektroliz v ghidrometallurghii », Metallurghizdat, Moscou, 1963, p. 253.

*Tableau 1*

**Variation du rendement Faraday, en fonction de la concentration de l'or dans l'électrolyte**

| Concentration de l'or g/l | Rendement |
|---|---|
| 8,3744 | 58,5* |
| 8,00 | 37,5 |
| 7,75 | 36,5 |
| 7,50 | 36,0 |
| 7,25 | 35,5 |
| 7,00 | 35,4 |
| 6,75 | 33,2 |
| 6,50 | 28,4 |
| 6,25 | 26,5 |
| 6,00 | 22,6 |
| 5,75 | 18,4 |
| 5,50 | 13,4 |

* L'électrolyte a été obtenu par l'élution de l'or à l'aide de la thiourée d'une résine base forte.

l'électrolyse il fut très fin, lisse et luisant. Au fur et à mesure de l'accumulation de l'or sur l'électrode le précipité devenait plus grossier et accusé, ce qui, très probablement a fait changer la valeur de la densité du courant.

En utilisant une solution titrant 8,3744 g d'or par litre et en maintenant tous les autres paramètres dans les conditions de l'expérience antérieure on a déterminé la dépendance entre la variation de la densité du courant et le rendement Faraday dans le cas de l'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 2.

*Tableau 2*

**Variation du rendement Faraday, en fonction de la densité du courant (à cathode)**

| Densité (cathodique) du courant A/m² | Rendement % |
|---|---|
| 175 | 47,5 |
| 350 | 30,6 |
| 500 | 22,8 |
| 600 | 19,8 |

## *L'influence de la circulation de l'électrolyte*

On a assuré la circulation de l'électrolyte dans la vanne en le faisant couler d'un tonneau placé à un niveau plus haut, dans l'espace d'entre les deux électrodes, avec la vitesse désirée, réglable. Concomitamment on a assuré l'évacuation d'une quantité égale d'électrolyte, à l'aide d'un siphon installé derrière la cathode.

La vitesse de circulation de l'électrolyte a assuré 0,5—5 changements de volume de la vanne, chaque heure. Maintenant une différence de potentiel égale à 1,60 V, une densité de courant de 200 A/m², une température de 23°, une distance entre les électrodes de 40 mm et l'agitation pneumatique de l'électrolyte, à l'aide d'un barboteur, on a obtenu les résultats présentés au tableau 3.

*Tableau 3*

**L'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée, en fonction de la vitesse de circulation de l'électrolyte**

| Vitesse de la circulation de l'électrolyte Changements/h | Rendement % | Concentration finale de l'or g/l |
|---|---|---|
| 0,5 | 41,6 | 6,84 |
| 1,0 | 45,4 | 7,08 |
| 2,0 | 49,8 | 7,3 |
| 2,5 | 55,1 | 7,53 |
| 5,0 | 62,8 | 7,76 |

Les résultats présentés ci-dessus attestent l'influence positive de la circulation de l'électrolyte, en ce qui concerne l'agrandissement du rendement Faraday dû à la concentration plus forte de l'or dans l'électrolyte. La teneur plus haute en l'or dans l'électrolyte épuisée à la suite de la circulation plus intensive suggère la nécessité de la recirculation de l'électrolyte à la dissolution de l'or. On pourra également maintenir dans l'électrolyte une concentration de l'or suffisamment élevée pour assurer des rendements satisfaisants.

L'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée est accompagnée de la séparation de l'hydrogène à la cathode qui se dégage sous forme élémentaire. Plus la densité cathodique du courant s'accroît, plus le dégagement de l'hydrogène s'intensifie. Concomitamment, dans l'électrolyte, le soufre se sépare à la suite de la décomposition de la thiourée sous l'action du courant. La quantité de soufre formée est plus grande dans les cas où l'on pratique l'électrolyse sans circulation de l'électrolyte ou lorsque la durée du processus est très longue. Ainsi, après 5 heures d'électrolyse la concentration de la thiourée dans l'électrolyte s'est abaissée à 0,3 %. Il est très probable qu'une partie de l'hydrogène dégagé à la cathode réagisse avec le soufre, en formant l'hydrogène sulfuré.

Le dégagement du soufre conduit à la formation d'un dépôt sur l'or cathodique, d'où il a été éloigné par combustion. Une densité cathodique du courant inférieure à 250 A/m$^2$ et une bonne agitation de l'électrolyte empêchent la formation des dépôts sulfuriques sur l'or.

Les valeurs du rendement Faraday, dans les expériences susmentionnées, peuvent paraître réduites. Une explication est évidemment fournie par la concentration faible de l'or dans l'électrolyte et conformément aux données du tableau 1 on peut s'attendre à des électrolytes plus concentrés, par exemple d'environ 100 g d'or par litre. [14] Il faut souligner que des rendements du même ordre sont fréquemment considérés normaux dans l'électrolyse de l'or. [15,16] Les valeurs relativement réduites du rendement

---

[14] B. A. Shenoi et R. R. Narasimhan, *J. Elektrochem. Soc. Japan*, **31**, 42 (1963).

[15] E. Siemens et H. Halske, *Z. Elektrochem.*, **1**, 532 (1894).

[16] I. N. Plaksin, « Metallurghia blagorodnykh metallov », Metallurghizdat, Moscou, 1958, p. 334.

Faraday sont explicables par des phénomènes secondaires qui peuvent intervenir pendant l'électrolyse. Il faut toutefois supposer que l'or est présent dans l'électrolyte non seulement sous la forme d'$Au^+$, mais auss comme $Au^{+++}$. L'existence de l'ion trivalent de l'or dans la solution modifie sensiblement les valeurs dans l'équation du rendement Faraday, ce qui peut constituer une explication du pseudo-abaissement de ce paramètre.

La thiourée utilisée auparavant comme composant utile de l'électrolyte dans l'électrolyse d'autres métaux, du fait qu'elle permet d'obtenir des dépôts fins et polis, peut être aussi utilisée pour l'électrolyse de l'or

## CONCLUSIONS

1. On a démontré la possibilité de l'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée.
2. En effectuant l'électrolyse de l'or des solutions chlorhydriques de thiourée à 1,60 V, 2000 A/m$^2$ et en assurant une bonne agitation et circulation de l'électrolyte on peut obtenir des dépôts fins et polis d'or pour des rendements du courant acceptables.
3. Les rendements Faraday s'accroissent concomitamment avec la concentration de l'or dans la solution, la vitesse de circulation de l'électrolyte et la température.
4. L'accroissement de la densité du courant à la cathode, fait abaisser le rendement et intensifie le dégagement du soufre comme suite à la décomposition de la thiourée.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 191–203 (1968)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE EXTRAKTION VON EISEN AUS SALZSAUREN LÖSUNGEN MIT BUTYLACETAT. III

## ÜBER LÖSUNGEN VON WASSERFREIEM $FeCl_3$ IN BUTYLACETAT

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE

von der Fakultät für Industrie-Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşei, 6

*Eingegangen am 16. Juni 1967*

Die Lichtabsorption der salzsauren Eisen(III)-chlorid-Lösungen, der Butylacetat-Extrakte und insbesondere der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat zeigt, daß die Butylacetat-Extrakte ausschließlich $FeCl_4^-$ enthalten und infolge der Konzentrationswirkung, vom Lambert-Beerschen Gesetz abweichen. Es wurde durch Berechnungen und durch Versuche gezeigt, daß in Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat ein Dissoziationsvorgang, gemäß der Gleichung $Fe_2Cl_6 \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+$ stattfindet. Es wurde die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs $K = 3.10^{-4}$ und der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ in Butylacetat bestimmt. Die Ergebnisse ermöglichen es, die Absorptionskurven für eine bekannte Gesamtkonzentration von Eisen zu berechnen. Desgleichen ist die Wirkung von HCl auf Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat verfolgt worden, wobei gezeigt wurde, daß das Gleichgewicht $Fe_2Cl_6 + 2Cl^- \rightleftarrows 2FeCl_4^-$ besteht, für welches $K = 4{,}5.10^3$ bestimmt worden ist.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Extraktion von Eisen aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat haben wir die optimalen Extraktionsbedingungen und das Verhalten von Eisen(III)-Ionen in wäßrigen, salzsauren Lösungen bestimmt.[1, 2]

Aus unseren Versuchsergebnissen und in völliger Übereinstimmung mit Angaben aus dem Fachschrifttum[3] geht hervor, daß in wäßrigen, salzsauren Lösungen, $Fe^{3+}$ höchstens 4 $Cl^-$ koordiniert, wobei sich das Anion $FeCl_4^-$ bildet.

Organische Lösungsmittel, die Sauerstoff enthalten, wie Äther, Ketone, Alkohole, extrahieren Fe(III) aus salzsauren Lösungen in Form

---

[1] C. Drăgulescu und R. Pomoje, *Bul. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **10** (24), 35 (1965).

[2] C. Drăgulescu und R. Pomoje, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 37 (1967).

[3] G. A Gamlen und D. O. Jordan, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1435.

einer Ionenassoziation $H^+ FeCl_4^-$, deren Kation hydratiert und solvatiert ist.[4-11]

Das Anion $FeCl_4^-$ ist durch eine tetraedrische, koordinativ gesättigte Struktur gekennzeichnet.[4,12,13]

## EXPERIMENTELLER TEIL

In unseren früheren Arbeiten[1,2] haben wir gezeigt, daß sich im Butylacetat-Extrakt das Komplexion $FeCl_4^-$ befindet, was durch das Auftreten der Absorptionsmaxima bei 312 mμ und 362 mμ gezeigt wird. Da das Vorhandensein von $FeCl_4^-$ im Extrakt, sogar bei der Extraktion aus wäßrigen Lösungen mit $[HCl] = 2$ n, die vorwiegend niedrigere Eisen(III)-chlor-Komplexe enthalten, zu beobachten ist, haben wir uns die Aufgabe gestellt zu zeigen, daß dieses Anion selektiv extrahiert wird.

Um das ausschließliche Vorhandensein des $FeCl_4^-$-Komplexes in den Extrakten zu bestätigen, haben wir deren Verhalten beim Verdünnen mit einer Salzsäurelösung in Butylacetat auf spektrophotometrischem Wege verfolgt.

Die Extraktion von Eisen wurde aus einer Lösung von $[Fe]_{ges} = 5.10^{-4}$M und $[HCl] = 8$M mit einem gleichen Volumen von Butylacetat ausgeführt. Die Salzsäurelösung wurde durch Einleiten von gasförmiger, wasserfreier HCl in Butylacetat erhalten; ihre Konzentration nach der Reextraktion, gewichtsanalytisch bestimmt, war $[HCl] = 1{,}2$M, mithin in einem großen Überschuß gegenüber Eisen. Ein Hinzufügen von Butylacetat mit einem so großen Gehalt an HCl zu den eisenhaltigen Extrakten, würde zu Änderungen der Lichtabsorption führen, wenn diese auch niedrigere Eisen(III)-chlor-Komplexe enthalten würden. Bei Verwendung von Küvetten im entsprechenden Verhältnis mit der Verdünnung der Lösungen, habenwir identische Lichtabsorptionskurven erhalten, wodurch das ausschließliche Vorhandensein von $FeCl_4^-$ in den Extrakten bestätigt wurde.

Ähnliche Bestimmungen und mit demselben Ergebnis wurden auch im Falle der Extraktion aus Eisen(III)-chlorid-Lösungen, in welchen $[HCl] = 2$M, ausgeführt.

Die mit Butylacetat aus Lösungen von $[HCl] = 8$M extrahierte prozentuelle Eisenmenge nimmt mit der Konzentration von Eisen in der salzsauren Lösung zu.[2]

Ein solches Verhalten bei der Extraktion wird gewöhnlich durch die Bildung von Polymerisationsprodukten im organischen Extrakt erklärt.

Wir haben die Lichtabsorption der Butylacetatextrakte aus Lösungen mit $[HCl] = 8$M bei $\lambda = 450$ mμ bestimmt.

Die Lösungen mit $[HCl] = 4-6$M und $[Fe]_{ges} \leqslant 10^{-3}$M folgen dem Lambert-Beerschen Gesetz.[2] Die Eisenkonzentration in Butylacetat wurde nach der spektrophotometrischen Be-

---

[4] H. L. FRIEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5 (1952).

[5] G. R. HERTEL und H. M. CLARK, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1930 (1961).

[6] I. A. ZOLOTOV, I. V. SERIAKOVA, A. V. KARIAKIN, L. A. GRIBOV und M. E. ZUBRILINA *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **145**, 100 (1962).

[7] I. A. ZOLOTOV, I. V. SERIAKOVA, I. I. ANTIPOVA-KARATAEVA, I. I. KUZENKO und M.E. ZUBRILINA, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 1197 (1962).

[8] I. V. SERIAKOVA, I. A. ZOLOTOV, A. V. KARIAKIN, L. A. GRIBOV und M. E. ZUBRILINA, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 2015 (1962).

[9] I. V. SERIAKOVA, I. A. ZOLOTOV, A. V. KARIAKIN und L. A. GRIBOV, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 187 (1964).

[10] I. V. SERIAKOVA und I. A. ZOLOTOV, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 190 (1964).

[11] I. I. ANTIPOVA-KARATAEVA, I. A. ZOLOTOV und I. V. SERIAKOVA, *Zhur, neorg. Khim.*, **9**, 1712 (1964).

[12] B. V. NEKRASOV, *Zhur. obshchei Khim.*, **16**, 341 (1964).

[13] R. J. GILLESPIE und R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.*, **11**, 339 (1957); *Chem. Zentr.*, 13 978 1958).

stimmung von in der salzsauren Lösung verbliebenem, nichtextrahiertem Eisen aus der Differenz berechnet.

In Tabelle 1 sind die für $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in Butylacetat bei $\lambda = 450$ mμ bestimmten Werte für Eisenkonzentrationen zwischen $1.10^{-3}-1.10^{-1}$M, angeführt.

*Tabelle 1*

**Werte von $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in Butylacetat bei $\lambda = 450$ mμ**

| $FeCl_4^-$ -Konzentration in BA, Mol/l | $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in BA bei $\lambda = 450$ mμ |
|---|---|
| $1{,}015.10^{-3}$ | 37,4 |
| $2{,}542.10^{-3}$ | 33,3 |
| $5{,}085.10^{-3}$ | 31,9 |
| $7{,}627.10^{-3}$ | 31,1 |
| $1{,}036.10^{-2}$ | 30,1 |
| $2{,}590.10^{-2}$ | 28,4 |
| $5{,}080.10^{-2}$ | 29,6 |
| $7{,}710.10^{-2}$ | 28,1 |
| $9{,}970.10^{-2}$ | 29,1 |

Aus den in Tabelle 1 erhaltenen Daten ergibt sich ein gewöhnliches Verhalten der Lösungsmittel, das infolge der Konzentrationswirkung vom Lambert-Beerschen Gesetz abweicht. Folglich kann in diesem Konzentrationsbereich die Bildung von Polymeren bei der Extraktion mit Butylacetat auf spektrophotometrischem Wege nicht nachgewiesen werden.

Dieselbe Konzentrationswirkung erscheint auch im Falle der wäßr. Lösungen mit $[HCl] = 8M$ und $[Fe]_{ges} = 1.10^{-3} - 1.10^{-1}$M.

Der Einfluß der Temperatur auf die xtrahierte Eisenmenge wurde auf spektrophotometrischem Wege verfolgt. Der in 5 ml Butylacetat, aus 5 ml Lösung mit $[Fe] = 5.10^{-4}$M und $[HCl] = 8M$ erhaltene Extrakt, wurde in einer Küvette von $l = 0{,}2$ cm, bei Temperaturen zwischen 20–70° untersucht. Die salzsaure Lösung und das Butylacetat wurden vor dem Vermischen in einem Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. In Abbildung 1 sind die Lichtabsorptionskurven der Extrakte bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, woraus ersichtlich ist, daß die extrahierte prozentuelle Eisenmenge mit der Temperatur nur wenig zunimmt.

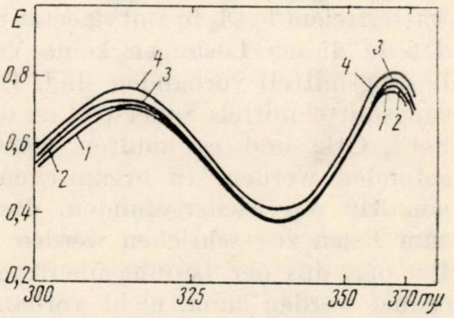


Abb. 1. — Einfluß der Temperatur auf die Extraktion von 5 ml Lösung mit $[Fe] = 5.10^{-4}$M und $[HCl] = 8M$, mit 5 ml Butylacetat (Küvette l = 0,2 cm) 1, 20°; 2, 40°; 3, 60°; 4, 70°C.

## ÜBER LÖSUNGEN VON WASSERFREIEM $FeCl_3$ IN BUTYLACETAT

Vergleicht man die aus unseren Versuchsergebnissen erhaltenen Lichtabsorptionskurven der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat oder Diäthyläther mit der Lichtabsorptionskurve von $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung, [3] so stellt man fest, daß zwischen ihnen im sichtbaren

Bereich ein klarer Unterschied besteht, und zwar deshalb, weil das Maximum für $\varepsilon_{FeCl_3}$ bei $\lambda = 400$ mμ, welches die intensive Färbung der salzsauren Lösungen bewirkt, im Falle der Lösungen in den erwähnten organischen Lösungsmitteln fehlt. Dagegen erhält man im ultravioletten Bereiche, sowohl im Falle der Lösungen in Butylacetat (wenn $C_{Fe} \geqslant 1 \cdot 10^{-3}$M) als auch in Diäthyläther, dieselbe Form wie für die $\varepsilon_{FeCl_3}$-Kurve in salzsauren Lösungen, und zwar eine breite Bande mit dem Maximum bei 340 mμ. $\varepsilon_{FeCl_3}$ ($\varepsilon_{FeCl_3 \cdot H_2O}$) hat in salzsauren Lösungen 3 Maxima bei 340 und 400 mμ, wobei das Maximum bei 400 mμ eine fast doppelte Intensität gegenüber dem von 340 mμ aufweist.

Da die Absorptionskurve $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ sich klar von den Kurven unterscheidet, die für Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat ($C_{Fe} \geqslant 1 \cdot 10^{-3}$) und Diäthyläther erhalten wurden, folgt, daß dieser Unterschied entweder einer polymeren Form oder einem äußerst wesentlichen und spezifischen Einfluß des Lösungsmittels auf $FeCl_3$ zuzuschreiben ist.

Die Ähnlichkeit zwischen den mit Butylacetat ($C_{Fe} \geqslant 1.10^{-3}$M) und Äther, also zwei grundverschiedenen Lösungsmitteln, erhaltenen Kurven, führt zu der Schlußfolgerung, daß die Erklärung der erwähnten Veränderungen in einem Polymerisationsvorgang des wasserfreien $FeCl_3$ in den genannten Lösungsmitteln zu suchen ist.

Die Abwesenheit des Maximums bei 400 mμ für Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat und Äther, führte uns zu der Hypothese, daß in diesen Lösungen keine Verbindungen vom Typus $FeCl_3S$ (S = Lösungsmittel) vorhanden sind. Eine solche Verbindung, in der das Lösungsmittel mittels Sauerstoff an das Eisen gebunden ist, wäre analog mit $FeCl_3.OH_2$ und es müßten dementsprechende Lichtabsorptionskurven gefunden werden. In organischen Lösungsmitteln wird das Maximum von 340 mμ wiedergefunden, das der Ladungsübertragung vom Chlor zum Eisen zugeschrieben werden kann; dagegen ist das Maximum von 400 mμ, das der Ladungsübertragung vom Sauerstoff zum Eisen zugeordnet werden kann, nicht vorhanden. Da aber das Eisen in $FeCl_3.OH_2$ tetrakoordiniert ist, nehmen wir an, daß die erwähnten Lösungsmittel ein Dimer, $Fe_2Cl_6$ enthalten.

Um diese Hypothese zu prüfen haben wir auf spektrophotometrischem Wege das Verhalten der wasserfreien $FeCl_3$-Lösungen in Butylacetat beim Verdünnen verfolgt.

Zu unseren Bestimmungen haben wir sublimiertes $FeCl_3$, und in einer Kolonne rektifiziertes Butylacetat verwendet.

Wir haben zu unseren Versuchen Extraktmengen von 5ml verwendet, weil beobachtet wurde, daß diese durch die Anwesenheit von Wasserdampf, in einem Zeitraum von 2—3 Tagen, nicht beeinflußt werden. Die Lösungen wurden im Exsikkator über Kalziumchlorid aufbewahrt.

In Abbildung 2 ist die Lichtabsorption der wasserfreien $FeCl_3$-Lösungen in Butylacetat in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration dargestellt.

Bei der Deutung der in Abbildung 2 dargestellten Versuchsergebnisse haben wir die Angaben aus dem Fachschrifttum [3, 4, 11] berücksichtigt, die sich auf verschiedene Eisen(III)-chlor-Komplexe in wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln beziehen und wonach die breite Bande bei 340 mμ der Form $FeCl_3 . OH_2$ bzw. $FeCl_3 . S$ (S = Lösungsmittel), die schmäleren Banden von 312 und 362 mμ (mit $\varepsilon_{\lambda = 362\,m\mu}/\varepsilon_{\lambda = 312\,m\mu} = 1{,}07$) der Form $FeCl_4^-$ zugeschrieben werden.

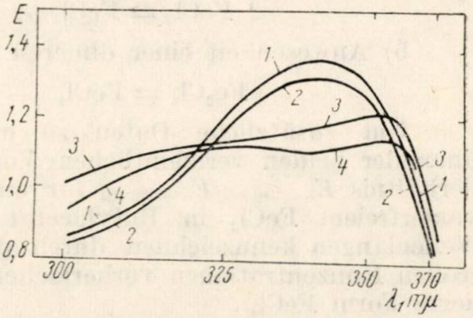


Abb. 2. — Einfluß der Eisenkonzentration auf die Zusammensetzung der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat.

1, [Fe] = $1{,}966.10^{-3}$M; Küvette l = 0,1 cm;
2, [Fe] = $0{,}983.10^{-3}$M; Küvette l = 0,2 cm;
3, [Fe] = $0{,}983.10^{-4}$M; Küvette l = 2,0 cm;
4, [Fe] = $5.10^{-5}$M; Küvette l = 4,0 cm.

Es wurde festgestellt, daß eine Verdünnung der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat zu einer wesentlichen Veränderung der Zusammensetzung führt. Wenn für Lösungen mit $C_{Fe} \geqslant 1 \cdot 10^{-3}$M die Lichtabsorptionskurve breite Banden mit einem Maximum bei 340 mμ aufweist, was gemäß den im Fachschrifttum vorhandenen Angaben die Anwesenheit von $FeCl_3 . S$ andeuten würde, erhält man bei der Verdünnung der Lösungen eine Lichtabsorptionskurve, die sich durch zwei, in der Nähe von 312 bzw. 362 mμ befindliche Maxima auszeichnet und die für das Anion $FeCl_4^-$ charakteristisch sind.

In einer neueren Arbeit [11] wird gezeigt, daß im Falle der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat, bei $C_{Fe} \geqslant 1{,}2 . 10^{-2}$M Spektren erhalten wurden, die für $FeCl_4^-$ charakteristisch sind. In der Arbeit wurde die Arbeitsweise nicht beschrieben, es ist jedoch anzunehmen, daß bei solchen Konzentrationen mit sehr dünnen Schichten gearbeitet wurde, die sehr leicht von Wasserdampf beeinflußt werden können.

Aus dem Verlauf der in Abbildung 2 dargestellten Kurven geht auch die Tatsache hervor, daß sich in Butylacetat mehr als zwei Eisen(III)-chlor-Komplexe vorfinden und daß bei einer Eisenkonzentration über $2 \cdot 10^{-3}$M, die Lösungen eine konstante Zusammensetzung anstreben.

Die Form der Lichtabsorptionskurve, die bei der Verdünnung der Lösungen erhalten wird, ist nicht die einer reinen $FeCl_4^-$-Kurve. Ihre Form ist in dem Sinne verändert, daß die Maxima gegenüber $\lambda = 312$ bzw. $\lambda = 363$ mμ verschoben sind. Würde diese Veränderung der $FeCl_4^-$-Spektralkurve ausschließlich durch die Anwesenheit von $FeCl_3 . S$ verursacht, so müßte das Verhältnis $E_{\lambda = 362\,m\mu}/E_{\lambda = 312\,m\mu}$ größer werden.

Dieses Verhältnis wird bei der Verdünnung jedoch kleiner, was nach unserer Meinung durch das Auftreten der komplexen Form $FeCl_2^+$ gleichzeitig mit $FeCl_4^-$ verursacht wird.

Die weiter oben dargelegten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß in Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat Gleichgewichte bestehen, die, um das gleichzeitige Auftreten von $FeCl_4^-$ und $FeCl_2^+$

beim Verdünnen zu erklären, durch Gleichungen, unter Berücksichtigung von zwei Hypothesen, dargestellt werden können :

a) Abwesenheit einer dimeren Form

$$2\ \mathrm{FeCl_3} \rightleftarrows \mathrm{FeCl_4^-} + \mathrm{FeCl_2^+}$$

b) Anwesenheit einer dimeren Form

$$\mathrm{Fe_2Cl_6} \rightleftarrows \mathrm{FeCl_4^-} + \mathrm{FeCl_2^+}$$

Um zusätzliche Daten zu erhalten, die uns erlauben würden einen der beiden vermeintlichen Vorgänge vorzuziehen, haben wir das Verhältnis $E_{\lambda = 340\ \mathrm{m}\mu}/E_{\lambda = 362\ \mathrm{m}\mu}$ für eine Reihe von Konzentrationen von wasserfreiem $\mathrm{FeCl_3}$ in Butylacetat verfolgt. Die beiden ausgewählten Wellenlängen kennzeichnen durch die entsprechenden Maxima die bei großen Konzentrationen vorherrschende molekulare Form bzw. die ionisierte Form $\mathrm{FeCl_4^-}$.

In Tabelle 2 und Abbildung 3 sind die mit einem Spektrophotometer VSU 1 Zeiss-Jena erhaltenen Versuchsergebnisse angeführt.

*Tabelle 2*

**Veränderung des Verhältnisses $E_{\lambda = 340\ \mathrm{m}\mu}/E_{\lambda = 362\ \mathrm{m}\mu}$ in Abhängigkeit von $C_{\mathrm{Fe(III)}}$ in Butylacetat**

| Lfd. Nr. | $C_{\mathrm{Fe}}$ in BA Mol/l | log $C_{\mathrm{Fe}}$ | Küvette $l$, cm | $E_{1\ \lambda = 340\ \mathrm{m}\mu}$ | $E_{2\ \lambda = 362\ \mathrm{m}\mu}$ | $\frac{E_1}{E_2}$ | $\log \frac{E_1}{E_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1{,}0.10^{-3}$ | −3,00 | 0,103 | 0,720 | 0,600 | 1,20 | 0,079 |
| 2 | $8{,}0.10^{-4}$ | −3,10 | 0,103 | 0,490 | 0,410 | 1,19 | 0,075 |
| 3 | $6{,}0.10^{-4}$ | −3,22 | 0,103 | 0,410 | 0,350 | 1,16 | 0,064 |
| 4 | $4{,}0.10^{-4}$ | −3,40 | 0,103 | 0,280 | 0,240 | 1,17 | 0,068 |
| 5 | $2{,}0.10^{-4}$ | −3,70 | 0,499 | 0,650 | 0,560 | 1,16 | 0,064 |
| 6 | $1{,}6.10^{-4}$ | −3,80 | 0,499 | 0,480 | 0,430 | 1,12 | 0,049 |
| 7 | $1{,}4.10^{-4}$ | −3,86 | 0,999 | 0,800 | 0,730 | 1,09 | 0,037 |
| 8 | $1{,}2.10^{-4}$ | −3,92 | 0,999 | 0,710 | 0,670 | 1,05 | 0,021 |
| 9 | $1{,}0.10^{-4}$ | −4,00 | 0,499 | 0,270 | 0,277 | 0,97 | −0,013 |
| 10 | $8{,}0.10^{-5}$ | −4,10 | 0,499 | 0,209 | 0,226 | 0,93 | −0,032 |
| 11 | $6{,}0.10^{-5}$ | −4,22 | 2,001 | 0,610 | 0,725 | 0,84 | −0,073 |
| 12 | $4{,}0.10^{-5}$ | −4,40 | 2,001 | 0,366 | 0,474 | 0,77 | −0,110 |
| 13 | $2{,}0.10^{-5}$ | −4,70 | 2,001 | 0,151 | 0,232 | 0,65 | −0,187 |

Die in Tabelle 2 und Abbildung 3 enthaltenen Daten zeigen eine stetige Veränderung des Verhältnisses $E_1/E_2$ entsprechend einer stetigen Änderung der Zusammensetzung der Lösungen beim Verdünnen. Diese Änderung nimmt mit der Verdünnung der Lösung zu.

Wir haben durch Berechnungen untersucht, welche Entwicklung das Verhältnis $E_1/E_2$ in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration im Butylacetat nehmen müßte, wenn der in diesem Lösungsmittel stattfindende Vorgang durch die Gleichung, die die Abwesenheit einer polymeren Form voraussetzt, dargestellt würde.

$$2\mathrm{FeCl_3} \rightleftarrows \mathrm{FeCl_4^-} + \mathrm{FeCl_2^+} \tag{1}$$

woraus

$$[\mathrm{FeCl_4^-}] = [\mathrm{FeCl_2^+}] \tag{2}$$

folglich

$$K = \frac{[\mathrm{FeCl_4^-}]^2}{[\mathrm{FeCl_3}]^2} \tag{3}$$

Die Gesamtkonzentration von Eisen in Butylacetat wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{\mathrm{Fe}} = [\mathrm{FeCl}_2^+] + [\mathrm{FeCl}_4^-] + [\mathrm{FeCl}_3] \tag{4}$$

woraus:

$$[\mathrm{FeCl}_4^-] = \frac{C_{\mathrm{Fe}} - [\mathrm{FeCl}_3]}{2} \tag{5}$$

Führt man in (3) den für $[\mathrm{FeCl}_4^-]$ erhaltenen Ausdruck ein, so bekommt man:

$$K = \frac{(C_{\mathrm{Fe}} - [\mathrm{FeCl}_3])^2}{4[\mathrm{FeCl}_3]^2} \tag{6}$$

$$k = \sqrt{4K} = \frac{(C_{\mathrm{Fe}} - [\mathrm{FeCl}_3])}{[\mathrm{FeCl}_3]} \tag{7}$$

oder

$$k + 1 = \frac{C_{\mathrm{Fe}}}{[\mathrm{FeCl}_3]} \tag{8}$$

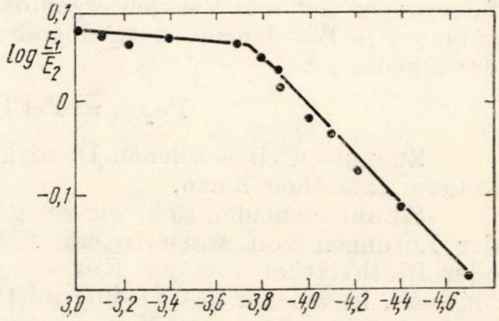


Abb. 3. — Veränderung des Verhältnisses $E_{\lambda = 340\,\mathrm{m}\mu}/E_{\lambda = 362\,\mathrm{m}\mu}$, beim Verdünnen der Lösungen von wasserfreiem $\mathrm{FeCl}_3$ in Butylacetat.

Bezeichnet man $\varepsilon_{\mathrm{FeCl}_3} = \varepsilon_1$; $\varepsilon_{\mathrm{FeCl}_2^+} = \varepsilon_2$ und $\varepsilon_{\mathrm{FeCl}_4^-} = \varepsilon_3$; so kann für Lösungen von wasserfreiem $\mathrm{FeCl}_3$ in Butylacetat die Lichtabsorption, unter Berücksichtigung von (5) durch folgende Gleichung wiedergegeben werden

$$\frac{E}{l} = \varepsilon_1[\mathrm{FeCl}_3] + \frac{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)(C_{\mathrm{Fe}} - [\mathrm{FeCl}_3])}{2} \tag{9}$$

oder

$$\frac{2E}{l} = [\mathrm{FeCl}_3)](2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3) + C_{\mathrm{Fe}}(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \tag{10}$$

Für eine bestimmte Konzentration $C_{\mathrm{Fe}}$ erhält man bei zwei verschiedenen Wellenlängen $\lambda'$ bzw. $\lambda''$ und denselben Abmessungen der Küvette (wie bei unseren Versuchen), unter Berücksichtigung der Gleichung (8):

$$\frac{E_{\lambda'}}{E_{\lambda''}} = \frac{\dfrac{C_{\mathrm{Fe}}}{1+k}\,(2\varepsilon_1' - \varepsilon_2' - \varepsilon_3')\,(\varepsilon_2' + \varepsilon_3')\,C_{\mathrm{Fe}}}{\dfrac{C_{\mathrm{Fe}}}{1+k}\,(2\varepsilon_1'' - \varepsilon_2'' - \varepsilon_3'') + (\varepsilon_2'' + \varepsilon_3'')\,C_{\mathrm{Fe}}} \tag{11}$$

Bezeichnet man: $a' = 2\varepsilon_1' - \varepsilon_2' - \varepsilon_3'$; $a'' = 2\varepsilon_1'' - \varepsilon_2'' - \varepsilon_3''$

$b' = \varepsilon_2' + \varepsilon_3'$; $b'' = \varepsilon_2'' + \varepsilon_3''$

so gelangt man zu dem Ausdruck:

$$\frac{E_{\lambda'}}{E_{\lambda''}} = \frac{a' + b'(1+k)}{a'' + b''(1+k)} = \text{const.} \tag{12}$$

Dieser Ausdruck hat einen konstanten Wert, der unabhängig von der Gesamtkonzentration von Eisen ist, während unsere Versuchsbestimmungen eine Abhängigkeit des Verhältnisses $E_{\lambda'}/E_{\lambda''}$ von der Gesamtkonzentration von Eisen gezeigt haben.

Infolge Nichtübereinstimmung der obigen mathematischen Schlußfolgerungen mit den Versuchsergebnissen, haben wir uns, zwecks Wiedergabe der in Butylacetat stattfindenden Vorgänge, für folgende Gleichung entschieden :

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+$$

Zugunsten eines solchen Dissoziationsvorganges kommen auch noch andere Tatsachen hinzu.

So unterscheiden sich, wie wir gezeigt haben, die Absorptionskurven der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat ($C_{Fe} \geqslant 10^{-3}$M) oder Diäthyläther von der Kurve $\varepsilon_{FeCl_3 \cdot H_2O}$,[3] was auf eine Verbindung hinweist, in welcher das Lösungsmittel mit dem Eisen nicht koordiniert ist, und die nach unserer Meinung $Fe_2Cl_6$ ist.

Wir haben versucht die Gleichgewichtskonstante des Vorganges bei Zimmertemperatur, die Verteilung von Eisen(III)-chlor-Komplexe in Butylacetat und die molaren Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, um schließlich, da die Gesamtkonzentration von Eisen bekannt ist, die Lichtabsorptionskurve zu berechnen.

Zu diesem Zweck benötigen wir für unsere Berechnungen die Werte von $\varepsilon_{FeCl_4^-}$und $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ in Butylacetat.

$\varepsilon_{FeFeCl_4^-}$ haben wir aus den Spektralbestimmungen der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ und gasförmiger, wasserfreier HCl in großem Überschuß gegenüber Eisen berechnet. Bei der Präparierung der Arbeitslösungen sind wir von Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat und gasförmiger wasserfreier HCl in Butylacetat ausgegangen. Die Konzentration von Fe und HCl wurde nach ihrer Reextraktion gewichtsanalytisch bestimmt.

Für $Fe_2Cl_6$, dessen Anwesenheit in Butylacetat in Betracht gezogen wird, ist zu erwarten, daß dieses vor allem in Lösungsmitteln kleiner Polarität, wie Diäthyläther existiert und weniger oder gar nicht in Lösungen großer Polarität.

Zur Unterstützung unserer Annahme kommen die Versuchsergebnisse von Drago und Mitarbeitern,[14] die bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in N, N-Dimethylacetamid, ein Lösungsmittel großer Polarität, die gänzliche Abwesenheit einer molekularen Form beobachten und ausschließlich ionisierte Formen nachweisen konnten.

Wir haben die Lichtabsorption der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther *) zwischen 300—400 mμ verfolgt und die Ergebnisse in Abbildung 4 dargestellt.

---

*) Friedman[4] hat die Lichtabsorption im Falle der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diisopropyläther im UV-Bereiche, und in Diäthyläther im sichtbaren Bereiche untersucht, und gezeigt, daß diese Lösungen ein von den salzsauren Lösungen oder von den Extrakten in den erwähnten Lösungsmitteln verschiedenes Spektrum haben.

[14] R. S. Drago, R. L. Carlson und K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 4, 15 (1965).

Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, daß die Lichtabsorptionskurven der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther und Butylacetat ($C_{Fe} \geqslant 1 \cdot 10^{-3}M$) dieselbe Form haben, breite Banden mit einem Maximum bei $\lambda = 340$ mμ. Außerdem finden auch in diesen Lösungen bei der Verdünnung von Eisen Veränderungen statt; wenn aber im Falle der Butylacetatlösungen die Verdünnung eine Veränderung der Form der Lichtabsorptionskurve nach sich zieht, so bewahren diese in Äther ihre Form sowie das Maximum bei 340 mμ, wobei aber ihre relative Intensität mit zunehmender Verdünnung abnimmt.

Wir schreiben diese Änderungen der Absorptionsintensität dem Gleichgewicht

$$Fe_2Cl_6 + 2S \rightleftarrows 2FeCl_3.S$$

zu, welches bedeutend zugunsten des Dimers verschoben ist, so daß mit dem Maximum von $\lambda = 400$ mμ verbundene Änderungen, die für die Form $FeCl_3.H_2O$ kennzeichnend sind, nicht nachgewiesen werden können.

*Tabelle 3*

**Veränderung des Verhältnisses $\overline{\varepsilon}_{\lambda = 340\,m\mu}/\overline{\varepsilon}_{\lambda = 360\,m\mu}$ mit der Eisenkonzentration, für Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther**

| $C_{Fe}$ Mol/l | $\frac{\overline{\varepsilon}_{\lambda = 340\,m\mu}}{\overline{\varepsilon}_{\lambda = 360\,m\mu}}$ |
|---|---|
| $2,08.10^{-3}$ | 1,37 |
| $1,04.10^{-3}$ | 1,37 |
| $1,04.10^{-4}$ | 1,36 |
| $1,04.10^{-5}$ | 1,36 |
| $5,20.10^{-6}$ | 1,32 |

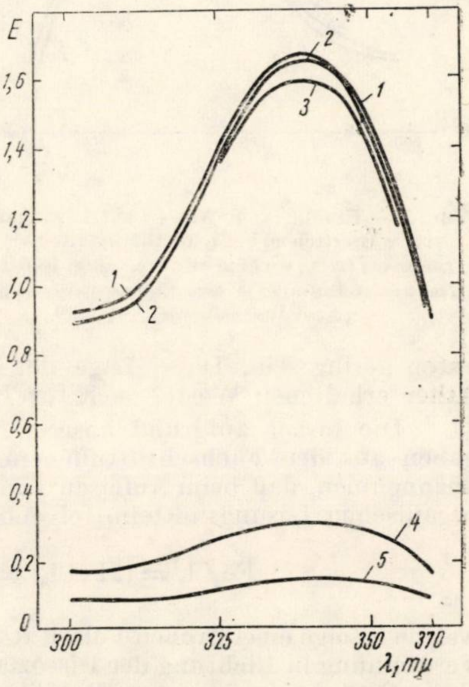


Abb. 4. — Lichtabsorption der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther.
*1*, [Fe] = $2,08.10^{-3}M$; l = 0,1 cm; *2*, [Fe] = $1,04.10^{-3}M$; l = 0,2 cm; *3*, [Fe] = $1,04.10^{-4}M$; l = 2,0 cm; *4*, [Fe] = $1,04.10^{-5}M$; l = 4,0 cm; *5*, [Fe] = $5,20.10^{-6}M$; l = 4,0 cm.

In Tabelle 3 sind die Daten, der in Abbildung 4 dargestellten Lichtabsorptionskurven der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther enthalten.

Aus den in Tabelle 3 angeführten Werten des Verhältnisses geht hervor, daß bei einer starken Verdünnung dieser Lösungen, bzw. beim Übergehen von $C_{Fe} = 1,04.10^{-5}M$ in $C_{Fe} = 5.2.10^{-6}M$, eine bedeutendere Umwandlung stattfindet.

Wir hatten keine Möglichkeit noch verdünntere Lösungen zu untersuchen.

Wir haben das Verhalten der Lösungen von $FeCl_3$ in Diäthyläther, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äther und Wasser aufbewahrt wurden, verfolgt. Die Wasserdämpfe, die sich in den eisenhaltigen Ätherlösungen auflösen, führen zu Änderungen der Lichtabsorptionskurve, welche unsere Annahme über das erwähnte Gleichgewicht berechtigen.

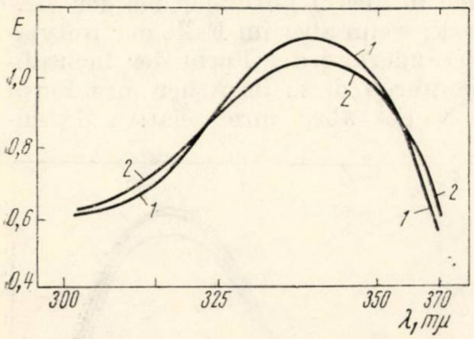


Abb. 5. – Einfluß von Wasser auf Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther.

1, Lösung von $[FeCl_3] = 1{,}04.10^{-3}M$; $l = 0{,}1$ cm; 2, Probe 1, 3 Tage lang im Exsikkator in Gegenwart von Wasserdampf und Äther aufbewahrt.

In Abbildung 5 wird der Einfluß von Wasser auf die Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Diäthyläther gezeigt.

Diese Tatsachen berechtigen uns anzunehmen, daß in Lösungen von $FeCl_3$ in Diäthyläther mit $C_{Fe} \geqslant 1.10^{-3}$ M das Eisen nur als $Fe_2Cl_6$ enthalten wodurch uns ermöglicht wird, den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ in Diäthyläther zu berechnen. Da in $Fe_2Cl_6$ Eisen tetrakoordiniert und gesättigt ist und das organische Lösungsmittel durch schwache van der Waalssche Kräfte gebunden ist, wird dessen Einfluß auf den molaren Extinktionskoeffizienten gering sein. Diese Lage der Dinge erlaubt uns, die für $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ in Äther erhaltenen Werte, auch für Butylacetat zu verwenden.

Die bisher aufgrund unserer Versuchsbestimmungen und der Angaben aus dem Fachschrifttum gemachten Beobachtungen erlauben uns anzunehmen, daß beim Auflösen von wasserfreiem $FeCl_3$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, folgende Gleichgewichte bestehen:

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows (2FeCl_3) \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+$$

welche infolge einer großen Polarität des Lösungsmittels oder einer starken Verdünnung in Richtung der Dissoziation verschoben sind. Die molekulare Form $FeCl_3$ ist von geringer Stabilität und kann in Lösungsmitteln kleiner Polarität nur bei großer Verdünnung nachgewiesen werden.

So ist das Gleichgewicht im erwähnten Falle, wenn als Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid großer Polarität verwendet wird, gänzlich gegen die Bildung ionisierter Formen verschoben, während im Falle von Diäthyläther kleiner Polarität, sogar bei großen Verdünnungen, diese ionisierten Formen nicht nachgewiesen werden können.

Im Falle von Butylacetat mittlerer Polarität, befinden sich die ionisierten Formen im Gleichgewicht mit der molekularen Form $Fe_2Cl_6$. Wir haben mit Hilfe von Berechnungen gezeigt, daß $FeCl_3$ in diesen Lösungen nicht vorhanden ist.

Die Vorstellung eines Dismutationsprozesses $Fe_2Cl_6 \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+$ in Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat, wird auch durch das in Abbildungen 6 und 7 gezeigte Verhalten dieser Lösungen gegenüber Wasser sowie beim Erhitzen gestützt.

Aus den Abbildungen 6 und 7 geht deutlich hervor, daß Wasser sowie eine Temperaturerhöhung auf die Lösung von wasserfreiem Butylacetat dieselbe Wirkung wie eine Verdünnung haben, was auf einen Dissoziationsvorgang deutet, der durch Verdünnung, Anwesenheit einer Substanz mit großer Dielektrizitätskonstante und Temperaturerhöhung begünstigt wird.

Die Abwesenheit von $Fe_2Cl_6$ in wäßrigen Lösungen oder Extrakten mit organischen Lösungsmitteln wird dadurch erklärt, daß Wasser eine gänzliche Dissoziation von $Fe_2Cl_6$ in $FeCl_3.H_2O$ und Ionen herbeiführt, von denen das nichthydratierte $FeCl_4^-$-Ion, einerseits infolge seiner Löslichkeit, anderseits durch Solvatierung seines Kationenpaares, extrahiert wird.

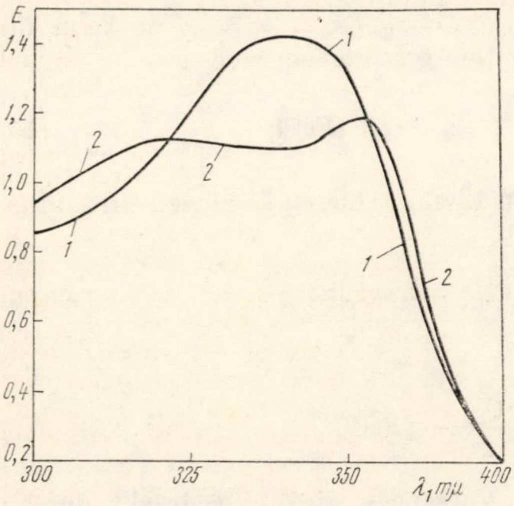


Abb. 6. — Einfluß von Wasser auf die Zusammensetzung der Lösungen von $FeCl_3$ in Butylacetat. 1· $[FeCl_3]_{BA} = 1,9.10^{-3}$M; $l$ = 0,2 cm; 2, Probe 1, eine Woche im Exsikkator in Gegenwart von Wasser aufbewahrt.

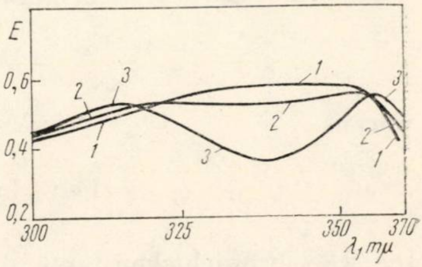


Abb. 7. — Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat: 1, 20°; 2, 40°; 3, 60°C.

In Tabelle 4 sind die Werte $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ und $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ in Butylacetat, für den Bereich $\lambda = 300-400$ m$\mu$ angeführt.

*Tabelle 4*

**Werte für $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ und $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$**

| λ, mμ | $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ | $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ |
|---|---|---|
| 300 | 5700 | 8750 |
| 310 | 7010 | 9140 |
| 312 | 7070 | 9780 |
| 320 | 6610 | 11520 |
| 330 | 4780 | 12680 |
| 340 | 4070 | 15100 |
| 350 | 6210 | 13430 |
| 360 | 7630 | 11000 |
| 362 | 7680 | 10440 |
| 370 | 6210 | 7460 |
| 380 | 4320 | 5120 |
| 390 | 2390 | 2800 |
| 400 | 1040 | 1580 |

$Fe_2Cl_6$ dissoziert in Butylacetat:

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+ \tag{13}$$

wobei die Konzentration der beiden Ionen gleich ist:

$$[FeCl_4^-] = [FeCl_2^+] \tag{14}$$

Bezeichnet man: $\varepsilon_1 = \varepsilon_{Fe_2Cl_6}$; $\varepsilon_2 = \varepsilon_{FeCl_2^+}$; $\varepsilon_3 = \varepsilon_{FeCl_4^-}$ so kann für eine Lösung bestimmter Konzentration geschrieben werden

$$\frac{E}{l} = \varepsilon_1[Fe_2Cl_6] + (\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\ (FeCl_4{}^-] \tag{15}$$

Die Gesamtkonzentration von Eisen, in diesen Lösungen wird durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$\frac{C_{Fe}}{2} = [Fe_2Cl_6] + [FeCl_4^-] \tag{16}$$

woraus

$$[Fe_2Cl_6] = \frac{C_{Fe}}{2} - [FeCl_4^-] \tag{17}$$

Die Gleichgewichtskonstante des Vorganges wird ausgedrückt durch:

$$K = \frac{[FeCl_4^-]^2}{[Fe_2Cl_6]} = \frac{[FeCl_4^-]^2}{\dfrac{C_{Fe}}{2} - [FeCl_4^-]} \tag{18}$$

Führt man in (15) den für $[Fe_2Cl_6]$ in (17) erhaltenen Ausdruck ein, so bekommt man:

$$[FeCl_4^-] = \frac{\dfrac{E}{l} - \varepsilon_1 \dfrac{C_{Fe}}{2}}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1} \tag{19}$$

Wird die Gleichgewichtskonstante $K$ des Vorganges in Abhängigkeit von $C_{Fe}$ und $[FeCl_4^-]$ in Übereinstimmung mit den Gleichungen (17) und (19) ausgedrückt, so erhält man:

$$K = \frac{\left(\dfrac{E}{l} - \varepsilon_1 \cdot \dfrac{C_{Fe}}{2}\right)^2}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2 \left(\dfrac{C_{Fe}}{2} - \dfrac{\dfrac{E}{l} - \varepsilon_1 \dfrac{C_{Fe}}{2}}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1}\right)} \tag{20}$$

Bezeichnet man: $\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1 = a$
und

$$\frac{E}{l} = \varepsilon_1 \cdot \frac{C_{Fe}}{2} = x$$

so wird die Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{x^2}{a^2\left(\frac{C_{\mathrm{Fe}}}{2} - \frac{x}{a}\right)} = \frac{x^2}{\frac{a^2 C_{\mathrm{Fe}}}{2} - ax} \tag{21}$$

oder

$$x^2 = \frac{Ka^2 \cdot C_{\mathrm{Fe}}}{2} - Kax \tag{22}$$

Differenziert man die Gleichung (22), so erhält man:

$$2\,x\mathrm{d}x = \frac{Ka^2}{2}\,\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}} - Ka\mathrm{d}x \tag{23}$$

Teilt man durch $\mathrm{d}x$

$$2x = \frac{Ka^2}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}}}{\mathrm{d}x} - Ka \tag{24}$$

von wo

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}}}{\mathrm{d}x} = \frac{2x}{\frac{Ka^2}{2}} + \frac{Ka}{\frac{Ka^2}{2}} = \frac{4}{Ka^2}\,x + \frac{2}{a} \tag{25}$$

Stellt man diese Veränderung der Gesamtkonzentration von Eisen in Abhängigkeit von $x = \frac{E}{l} - \frac{C_{\mathrm{Fe}}}{2}\,\varepsilon_1$ graphisch dar, so erhält man für die in Tabelle 2 enthaltenen Daten eine Gerade, welche es ermöglicht $a$ und $K$ aus dem Ordinatenschnittpunkt und tg $\alpha$ zu bestimmen.

In Tabelle 5 sind die von uns erhaltenen Daten für $\lambda = 340$ mμ und $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\mathrm{Fe_2Cl_6}} = 15\,100$ (siehe auch Tabelle 4) enthalten, welche zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $K$ verwendet worden sind.

*Tabelle 5*

**Werte von $\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}}/\mathrm{d}x$ und $x$ für verschiedene Eisenkonzentrationen in Butylacetat ($\lambda = 340$ mμ; $\varepsilon_1 = 15100$)**

| $C_{\mathrm{Fe}}$ Mol/l | $E$ | $\frac{E}{l}$ | $\frac{\varepsilon_1 \cdot C_{\mathrm{Fe}}}{2}$ | $x = \frac{E}{l} - \frac{\varepsilon_1 C_{\mathrm{Fe}}}{2}$ | $\mathrm{d}x$ | $\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}}$ | $\mathrm{d}C_{\mathrm{Fe}}/\mathrm{d}x$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $1{,}4.10^{-4}$ | 0,80 | 0,80 | 1,06 | −0,26 | −0,05 | $0{,}4.10^{-4}$ | $-8.10^{-4}$ |
| $1{,}0.10^{-4}$ | 0,27 | 0,54 | 0,75 | −0,21 | −0,08 | $0{,}6.10^{-4}$ | $-7{,}5.10^{-4}$ |
| $8{,}0.10^{-5}$ | 0,21 | 0,42 | 0,60 | −0,18 | −0,11 | $0{,}8.10^{-4}$ | $-7{,}3.10^{-4}$ |
| $6{,}0.10^{-5}$ | 0,61 | 0,30 | 0,45 | −0,15 | −0,14 | $1{,}0.10^{-4}$ | $-7{,}1.10^{-4}$ |
| $4{,}0.10^{-5}$ | 0,36 | 0,18 | 0,30 | −0,12 | −0,18 | $1{,}2.10^{-4}$ | $-6{,}6.10^{-4}$ |
| $1{,}0.10^{-5}$ | 0,15 | 0,07 | 0,15 | −0,08 | | | |

In Abbildung 8 ist die mit Hilfe der Daten aus Tabelle 5 erhaltene Gerade dargestellt.

Aus Abbildung 8 geht hervor, daß für $x = 0$, der Ordinatenschnittpunkt den Wert $-5{,}75.10^{-4}$ hat. Hieraus

$$\frac{2}{a} = -\,5{,}75.10^{-4}$$

folglich $a = -\,3480$

Das Gefälle der Geraden ist

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{4}{Ka^2} = \frac{-7{,}93\cdot10^{-4}+5{,}75\cdot10^{-4}}{-0{,}2} = 1{,}09\cdot10^{-3}$$

woraus

$$K = \frac{4}{1{,}09\cdot10^{-3}\cdot(-3{,}48\cdot10^{3})^2} = 3\cdot10^{-4}$$

Ist die Gleichgewichtskonstante des Vorganges bekannt, so kann die Verteilung der verschiedenen Eisen(III)-chlor-Komplexe für eine bestimmte Gesamtkonzentration von Eisen und aus der Differenz der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ in Butylacetat berechnet werden.

Zur Berechnung von $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ haben wir die einer Lösung von $C_{Fe} = 0{,}983\cdot10^{-4}$M entsprechenden spektrophotometrischen Daten, die auch durch andere Lösungen von $C_{Fe} = 1{,}966\cdot10^{-3}$M bzw. $C_{Fe} = 5\cdot10^{-5}$M (siehe Abb. 2) bestätigt worden sind, verwendet.

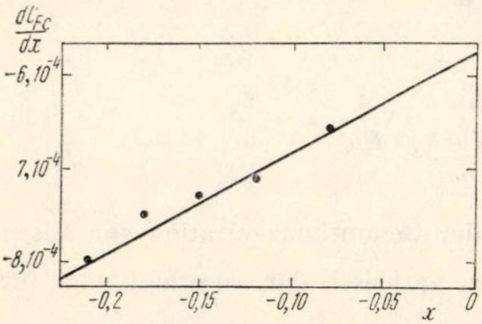


Abb. 8. — Veränderung des Verhältnisses $dC_{Fe}/dx$ in Abhängigkeit von $x$.

Auf diese Weise haben wir für eine Lösung von $C_{Fe}=0{,}983\cdot10^{-4}$M unter Berücksichtigung der Gleichungen (18) und (23) sowie des für $K$ bestimmten Wertes, folgende Verteilung der Eisen(III)-chlor-Verbindungen berechnet:

$$[FeCl_4^-] = [FeCl_2^+] = 0{,}42\cdot10^{-4}M$$

und

$$[Fe_2Cl_6] = 7{,}1\cdot10^{-6}M$$

Aus der Gleichung

$$\varepsilon_{FeCl_2^+} = \frac{\frac{E}{l} - [Fe_2Cl_6]\ \varepsilon_{Fe_2Cl_6} - [FeCl_4^+]\ \varepsilon_{FeCl_4^-}}{[FeCl_2^+]}$$

erhält man die in Tabelle 6 enthaltenen Werte für $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ in Butylacetat.

*Tabelle 6*

**Werte des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ in Butylacetat**

| λ, mμ | $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ in BA |
|---|---|
| 300 | 4050 |
| 310 | 4000 |
| 312 | 4020 |
| 320 | 4520 |
| 330 | 6670 |
| 340 | 7190 |
| 350 | 5930 |
| 360 | 4330 |
| 362 | 3900 |
| 370 | 3000 |
| 380 | 2000 |
| 390 | 1430 |
| 400 | 1070 |

In Tabelle 7 sind die berechneten und experimentellen Werte der Absorptionskurven für Lösungen mit anderen Gesamtkonzentrationen von Eisen enthalten. Es wurde folgende Formel angewendet:

$$E/l = [Fe_2Cl_6]\ \varepsilon_{FeCl_6} + [FeCl_2^+]\ \varepsilon_{FeCl_2^+} + [FeCl_4^-]\ \varepsilon_{FeCl_4^-}$$

*Tabelle 7*

**Berechnete und experimentelle Werte $E/l$ für Lösungen mit verschiedenen $C_{Fe}$**

| λ, mμ | $C_{Fe} = 1{,}966.10^{-3}$ M<br>$l = 0{,}1$ cm | | $C_{Fe} = 5.10^{-5}$ M<br>$l = 4{,}0$ cm | |
|---|---|---|---|---|
| | $E/l$ berechnet | $E/l$ experimentell | $E/l$ berechnet | $E/l$ experimentell |
| 300 | 9,11 | 8,45 | 0,241 | 0,231 |
| 310 | 9,74 | 9,20 | 0,271 | 0,253 |
| 320 | 10,77 | 10,80 | 0,278 | 0,272 |
| 330 | 11,94 | 12,80 | 0,289 | 0,273 |
| 340 | 13,24 | 13,60 | 0,290 | 0,272 |
| 350 | 12,00 | 12,80 | 0,306 | 0,281 |
| 360 | 11,20 | 11,20 | 0,297 | 0,275 |
| 370 | 8,05 | 8,20 | 0,226 | 0,222 |
| 380 | 5,53 | 5,50 | 0,155 | 0,145 |
| 390 | 3,18 | 3,60 | 0,094 | 0,085 |
| 400 | 1,76 | 2,20 | 0,051 | 0,049 |

Die mit Hilfe des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{FeCl_2^+}$ berechneten Ergebnisse stimmen sowohl in konzentrierteren als auch verdünnteren Lösungen mit den experimentellen Daten überein. Wir möchten die Tatsache hervorheben, daß durch Berechnungen die Veränderung, die die Absorptionskurve beim Verdünnen erfährt, nachgewiesen werden kann.

In Abbildung 9 sind die molaren Extinktionskoeffizienten der in Butylacetat existierenden Formen $Fe_2Cl_6$, $FeCl_4^-$ und $FeCl_2^+$ wiedergegeben.

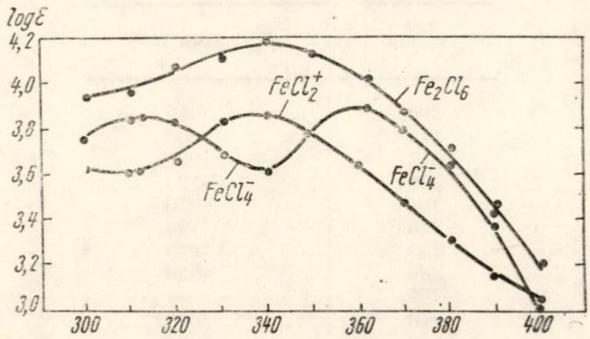


Abb. 9. — Molare Extinktionskoeffizienten der Eisen(III)-chlor-Komplexe in Butylacetat.

Durch die Übereinstimmung der berechneten Daten mit den Versuchsergebnissen wird bestätigt, daß bei der Auflösung von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat sich folgendes Gleichgewicht einstellt:

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows FeCl_4^- + FeCl_2^+$$

## WIRKUNG VON HCl AUF LÖSUNGEN VON WASSERFREIEM $FeCl_3$ IN BUTYLACETAT

Es wurde auf spektrophotometrischem Wege die Wirkung von gasförmiger, wasserfreier HCl auf Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat verfolgt.

Aus Lösungen bekannter Konzentrationen von wasserfreiem $FeCl_3$ und HCl in Butylacetat wurden Lösungen mit $[FeCl_3] = 1.10^{-3}$ M und Konzentrationen von HCl zwischen $2{,}4.10^{-4}$ —$4{,}8.10^{-2}$ M hergestellt.

Die für $\lambda = 300-400$ mμ erhaltenen Lichtabsorptionskurven sind in Abbildung 10 dargestellt.

Aus den Lichtabsorptionskurven geht das Vorhandensein von zwei isosbestischen Punkten bei $\lambda = 322$ mμ und $\lambda = 353$ mμ hervor, wodurch in diesen Lösungen das Bestehen von nur zwei Eisen(III)-chlor-Verbindungen, zum Unterschied von Lösungen ohne Salzsäure, bestätigt wird.

Mit zunehmenden Salzsäurekonzentrationen treten bei den Absorptionskurven die Maxima von $\lambda = 312$ mμ und $\lambda = 362$ mμ, die für $FeCl_4^-$ kennzeichnend sind, immer mehr hervor, während bei kleineren Salzsäurekonzentrationen das für $Fe_2Cl_6$ charakteristische Maximum $\lambda = 340$ mμ am deutlichsten ist.

Der in diesen Lösungen stattfindende Vorgang kann durch folgendes Gleichgewicht dargestellt werden:

$$Fe_2Cl_6 + 2Cl^- \rightleftarrows 2FeCl_4^- \text{ mit } K = \frac{[FeCl_4^-]^2}{[Fe_2Cl_6]\,[Cl^-]^2}$$

Die Gesamtkonzentration von Eisen in diesen Lösungen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{Fe} = [FeCl_4^-] + 2[Fe_2Cl_6]$$

woraus

$$[Fe_2Cl_6] = \frac{C_{Fe} - [FeCl_4^-]}{2}$$

Ist $\varepsilon_{Fe_2Cl_6}$ und $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ bekannt (siehe Tabelle 4), so kann die Verteilung der beiden Eisen(III)-chlor-Verbindungen aus den Versuchsergebnissen, entsprechend den Kurven *4* und *5* der Abbildung 10 mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden:

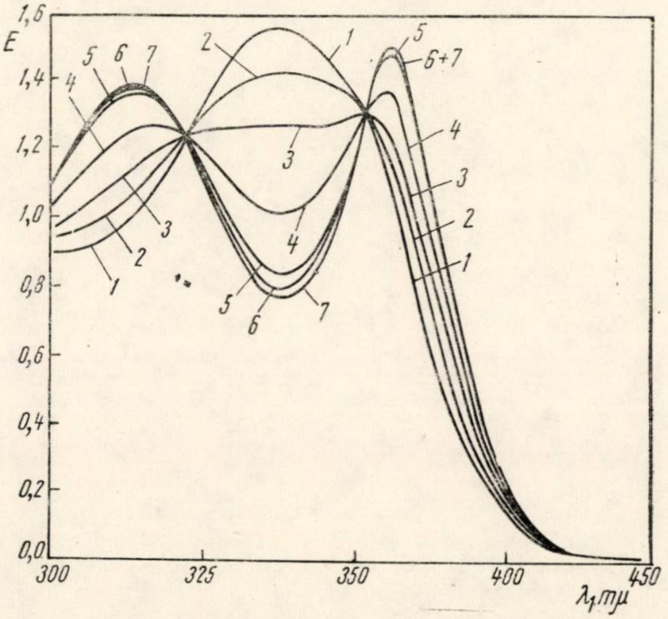


Abb. 10. – Wirkung von HCl auf Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat

$[FeCl_3] = 1.10^{-3}$; $l = 0,2$ cm $[HCl]_{AB}$ :*1*, $2,4.10^{-4}$ M; *2*, $4,8.10^{-4}$ M; *3*,$7,2.10^{-4}$ M; *4*, $1,2.10^{-3}$ M; *5*, $2,4.10^{-3}$ M; *6*, $4,8.10^{-3}$ M; *7*, $4,8.10^{-2}$ M.

$$\frac{E}{l} = \varepsilon_{FeCl_4^-} [FeCl_4^-] + \varepsilon_{Fe_2Cl_6} \frac{C_{Fe} - [FeCl_4^-]}{2}$$

Berücksichtigt man die Verteilung der Eisen(III)-chloro-Verbindungen der Lösungen ohne Salzsäure [siehe Gleichung (23)], so kann die Konzentration von freiem $Cl^-$ der Lösungen, die Salzsäure enthalten, berechnet werden.

Mit Hilfe der obigen Daten wurde für die Gleichgewichtskonstante des Vorganges der Mittelwert von $K = 4{,}5.10^3$ erhalten.

Für diesen Wert der Konstanten ergibt sich, daß bei einer Konzentration des freien $Cl^- = 7.10^{-3}$ das Eisen gänzlich in $FeCl_4^-$ übergeht, was den in Abbildung 10 dargestellten Versuchsergebnissen entspricht. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Lichtabsorptionskurven mit zunehmenden HCl-Konzentrationen einem Grenzwert zustreben.

Die spektrophotometrischen Bestimmungen, für die keine näheren Angaben gemacht wurden, sind mit einem UNICAM S. P. 800 Spektrophotometer ausgeführt worden.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 209–218 (1968)

# L'UTILISATION DES MEMBRANES POUR L'INDICATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE. III

## MEMBRANES EN PAPIER-PARCHEMIN IMPRÉGNÉES DE PRÉCIPITÉS DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

C. LITEANU et MARIA MIOŞCU

Chaire de Chimie Analytique de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj, str. Arany János, 11

*Reçu le 21 juillet 1967*

A la suite de l'étude sur les membranes imprégnées de précipités, dans le présent travail, on a étudié les membranes de papier-parchemin imprégnées de $SrSO_4$, $CaSO_4$, $Ca(COO)_2$, $Sr(COO)_2$, $Ba(COO)_2$, $BaSeO_4$, $BaTeO_4.2H_2O$, $BaCrO_4$ et $Ba(IO_3)_2$. On a poursuivi la relation entre la valeur du potentiel de membrane et la solubilité du précipité inclus dans les pores du support. Les membranes de $BaSeO_4$ et $Ba(IO_3)_2$ ont été utilisées comme électrodes indicatrices dans des titrages potentiométriques acido-basiques. Ainsi on a exécuté avec la membrane de $BaSeO_4$, les titrages suivants : $H_2SeO_4$ 0,1 N, $H_2SO_4$ 0,1 N, HCOOH 0,1 N, par NaOH 0,1 N, ainsi que $NH_4OH$ 0,1 N, $CH_3-NH_2$ 0,1 N, $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$ 0,1 N, par $H_2SO_4$ 0,1 N. Avec la membrane de $Ba(IO_3)_2$, on a titré : $HIO_3$ 0,1 N, $H_2SO_4$ 0,1 N, par NaOH 0,1 N et $CH_3-NH_2$ 0,1 N, par $H_2SO_4$ 0,1 N. Quelques-uns de ces titrages (HCOOH 0,1 N, $NH_4OH$ 0,1 N, $CH_3-NH_2$ 0,1 N et $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ 0,1 N) n'ont pas pu être exécutés avec la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$.

Le présent travail est une suite à notre étude sur le comportement de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ pour le titrage des solutions d'acides et de bases. [1, 2]

Selon la littérature, [3] l'apparition du potentiel chez les membranes imprégnées de précipités, est un phénomène assez général sans que toutefois, n'importe quel précipité imprégné dans les pores du support de cellophane ou de papier-parchemin soit à même de générer des membranes présentant une valeur élevée du potentiel.

Selon les exemples connus [3] (sulfate de baryum, oxalate ou phosphate de calcium), il semble que seulement les précipités cristallins sont capables d'engendrer de pareilles membranes.

---

[1] C. Liteanu et M. Mioşcu *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 903 (1965).

[2] C. Liteanu et M. Mioşcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 863 (1966).

[3] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 1065 (1956).

Prenant pour prototype la membrane de $BaSO_4$-papier-parchemin nous avons cherché en poursuivant notre étude[1, 2] d'autres précipités qui, en imprégnant le papier-parchemin, généreraient des membranes à potentiel élevé.

Pour ce qui est de la membrane de $BaSO_4$-papier-parchemin la valeur du potentiel de membrane dépend de la différence entre le pH de la solution interne et externe. Il en résulte qu'on peut obtenir des membranes avec un potentiel élevé seulement par précipitation des deux solutions qui montrent une grande différence de pH, respectivement par précipitation directe de l'acide qui fournit l'anion du précipité et la base qui contient le cation.

En ce qui concerne les concentrations minima des deux solutions, nécessaires pour réaliser la membrane, ainsi qu'on le préconise,[4] elles sont en rapport avec le produit de solubilité du précipité. En partant de ces prémisses, nous avons essayé de préparer des membranes dans lesquelles nous avons maintenu constant l'anion $SO_4^{2-}$ en changeant le cation. On a ainsi préparé les membranes de $CaSO_4$ et $SrSO_4$.

En maintenant toujours l'anion constant, dans ce cas le $C_2O_4^{2-}$, on a préparé les membranes de $CaC_2O_4$, $SrC_2O_4$ et $BaC_2O_4$. Dans une autre série d'essais on a maintenu constant le cation ($Ba^{2+}$) et on a varié la nature de l'anion, en restant toujours dans le même groupe du tableau périodique. Nous avons obtenu ainsi les membranes de $BaSeO_4$ et de $BaTeO_4 . 2H_2O$.

Les membranes sont obtenues d'une manière très simple. A l'extrémité d'un tube de verre au diamètre d'environ 2 cm, on a appliqué un morceau de cellophane, de papier-parchemin, de vessie de bœuf ou de gow-gut. On a employé du papier-parchemin, la cellophane dont on disposait étant trop mince.

Ce « récipient à membrane » est introduit dans un tube de 250 ml. La membrane se forme en introduisant simultanément dans le récipient à membrane le liquide interne, c'est-à-dire l'hydroxyde et dans le verre, le liquide externe, c'est-à-dire l'acide. À l'aide de deux électrodes de calomel introduites dans les solutions interne et externe, on peut mesurer le potentiel de membrane, en déterminant la force électromotrice de la chaîne : (+) électrode de calomel/solution interne-membrane-solution externe/électrode de calomel (−).

Le contact du liquide interne avec l'électrode de calomel est réalisé au moyen d'un tube latéral (fig. 1).

Les potentiels de membrane ont été enregistrés au moyen d'un polarographe du type Radelkis OH 102.

Dès que le support, c'est-à-dire le papier-parchemin, entre en contact avec les deux solutions, la membrane formée présente déjà un certain potentiel qui augmente avec le temps, et arrive dans environ 24 heures à une valeur constante, qui, à quelques petites fluctuations près, se maintient longtemps.

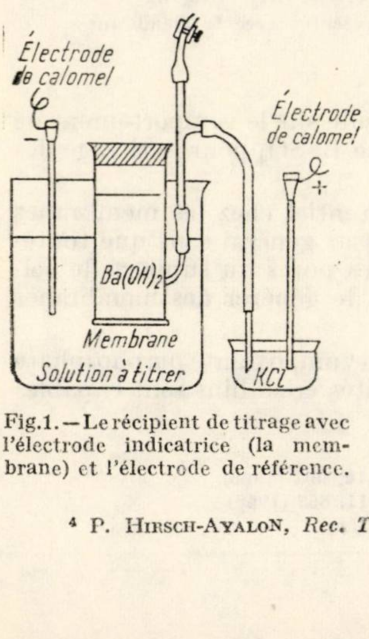


Fig.1.—Le récipient de titrage avec l'électrode indicatrice (la membrane) et l'électrode de référence.

---

[4] P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 382 (1960).

## I

## A. *Membranes de sulfates alcalino-terreux*

### *a. La membrane de $CaSO_4$-papier-parchemin*

Cette membrane a été obtenue ayant comme solution interne du $Ca(OH)_2$ 0,05 N et comme solution externe du $H_2SO_4$ 0,05 N. Le potentiel maximum observé a été de 120 mV valeur faible, due à la grande solubilité du sulfate de calcium. Pour abaisser cette solubilité on a travaillé, en milieu d'alcool, sur une autre épreuve. Dans ce cas le potentiel maximum réalisé a été de 150 mV, valeur qui s'est maintenue pendant environ 4 jours.

Le potentiel bas de membrane, la solubilité appréciable du sulfate de calcium rendent impossible l'utilisation, de cette membrane dans les titrages acido-basiques.

### *b. La membrane de $SrSO_4$-papier-parchemin*

Cette membrane a été préparée en utilisant comme solution interne du $Sr(OH)_2$ 0,05 N (obtenu du nitrate de strontium, par précipitation avec du NaOH conc. et lavage à l'eau froide et alcool jusqu'à la disparition des ions $Na^+$) et comme solution externe du $H_2SO_4$ 0,0,5 N.

Le potentiel maximum enregistré est de 540 mV. Cette valeur se maintient constante pendant environ 2 semaines. Le potentiel élevé de membrane fait que l'on puisse utiliser cette membrane dans les titrages acido-basiques, pareillement à celle de $BaSO_4$-papier-parchemin.

En considérant les données du tableau 1, on remarque que le potentiel-limite de la membrane s'accroît avec la baisse de la solubilité du précipité.

*Tableau 1*

**Les potentiels des membranes avec sulfates alcalino-terreux**

| Précipité | Produit de solubilité | Solubilité mole/l | Potentiel maximum |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ | $6{,}1.10^{-5}$ | $7{,}8.10^{-3}$ | 120 |
| $SrSO_4$ | $2{,}8.10^{-7}$ | $5{,}3.10^{-4}$ | 540 |
| $BaSO_4$ | $1{,}08.10^{-10}$ | $1{,}0.10^{-5}$ | 600 |

## B. *Membranes d'oxalates alcalino-terreux*

### *a. La membrane de $CaC_2O_4$-papier-parchemin*

Dans la littérature [5] on indique la préparation de la membrane de $CaC_2O_4$-cellophane, cas qui vérifie la dépendance du potentiel de la membrane du pH de la solution externe. La valeur maximum obtenue pour le potentiel de membrane a été de 575 mV. Les membranes que nous avons préparées par précipitation du $(COOH)_2$ 0,5 N et du $Ca(OH)_2$ 0,5 N dans les pores du papier-parchemin ont atteint le potentiel maximum de 518 mV, valeur qui s'est maintenue constante.

### *b. La membrane de $SrC_2O_4$-papier-parchemin*

Dans le but de vérifier la dépendance du potentiel de membrane de la solubilité du précipité inclus dans le support, nous avons préparé aussi la membrane de $SrC_2O_4$, en partant de $Sr(OH)_2$ et $(COOH)_2$. Le potentiel maximum atteint a été de 460 mV.

---

[5] P. Hirsch-Ayalon, *J. Polymer Sci.*, **23**, 697 (1957).

### c. *La membrane de $BaC_2O_4$-papier-parchemin*

Cette membrane atteint un potentiel maximum de 401 mV. En considérant les données du tableau 2, nous constatons dans le cas des membranes d'oxalates aussi la hausse de la valeur du potentiel de membrane avec la baisse de la solubilité du précipité.

*Tableau 2*

**Les potentiels des membranes avec oxalates alcalino-terreux**

| Précipité | Produit de solubilité | Solubilité mole/l | Potentiel maximum |
|---|---|---|---|
| $CaC_2O_4$ | $2{,}3.10^{-9}$ | $4{,}8.10^{-5}$ | 518 |
| $SrC_2O_4$ | $5{,}6.10^{-8}$ | $2{,}3.10^{-4}$ | 460 |
| $BaC_2O_4$ | $1{,}7.10^{-7}$ | $4{,}1.10^{-4}$ | 401 |

Sur la figure 2 on représente, pour les membranes d'oxalates et de sulfates alcalino-terreux, la dépendance du potentiel de membrane par rapport au logarithme négatif du produit de solubilité.

## C. *Membranes de séléniate et tellurate de baryum*

### a. *La membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin*

Sur la solubilité du séléniate de baryum on trouve un nombre restreint de données dans la littérature. Les données existantes sont non concordantes.[6-8] Sans spécifier le produit de solubilité, on mentionne que le séléniate de baryum est plus soluble que le sulfate, la solubilité étant donnée en mg/100 g d'eau, à savoir [8] 9,23 mg à 10°.

Nous avons préparé la membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin ayant dans la solution externe du $H_2SeO_4$ 0,05 N et dans la solution interne du $Ba(OH)_2$ 0,05 N.

Le potentiel maximum atteint a été de 580 m V, valeur proche de celle réalisée avec la membrane, de $BaSO_4$ (600 mV) et qui se maintient longtemps constante (30 jours). Cette valeur élevée du potentiel chez la membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin offre la possibilité d'utiliser cette membrane comme électrode indicatrice dans les titrages potentiométriques acido-basiques.

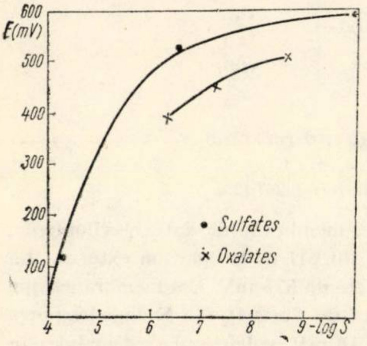


Fig. 2. — La dépendance du potentiel de membrane par rapport au logarithme négatif du produit de solubilité.

### b. *La membrane de $BaTeO_4 . 2H_2O$-papier-parchemin*

En ce qui concerne le tellurate de baryum la littérature n'offre aucune donnée qui caractérise du point de vue quantitatif la solubilité de ce précipité. On y trouve seulement des indications qualitatives [9], qui spécifient que les tellurates alcalino-terreux sont solubles.

---

[6] M. Petterson, *Z. analyt. Chem.*, **12**, 287 (1873).

[7] F. Meyer et I. Friederich, *Z. phys. Chem.*, **102**, 369 (1922).

[8] R. Dolique, *Bull. Soc. chim. France.*, **10**, 50 (1943).

[9] P. Pascal, « Nouveau traité de chimie minérale ». vol. 13, Masson et C^ie^, Paris, 1958, p. 2026.

Nous avons toutefois préparé la membrane de $BaTeO_4.2H_2O$-papier-parchemin en précipitant le $H_3TeO_4.2H_2O$ 0,05 N par le $Ba(OH)_2$ 0,05 N. Le potentiel maximum atteint a été de 340 mV. Cette valeur se maintient constante environ 7 jours, puis le potentiel diminue très lentement.

Le potentiel maximum chez la membrane de $BaTeO_4.2H_2O$ est de beaucoup plus grand que celui de la membrane de $CaSO_4$, ce qui nous permet d'affirmer que le précipité de $BaTeO_4.2H_2O$ est beaucoup moins soluble que celui de $CaSO_4$, d'autant plus que l'acide tellurique est un acide très faible ($K_1 \sim 10^{-7}$) (une différence faible entre les valeurs du pH des deux solutions).

## D. *La membrane de $BaCrO_4$-papier-parchemin*

Du fait que la solubilité du $BaCrO_4$ est proche de celle du $BaSO_4$ ($S_{BaCrO_4} = 2,0.10^{-10}$, $c = 6,5.10^{-5}$ mole/l), nous avons préparé aussi la membrane de $BaCrO_4$, à partir de $H_2CrO_4$ 0,05 N et du $Ba(OH)_2$ 0,5 N. Le potentiel maximum atteint par cette membrane est de 603 mV, très proche de celui réalisé par la membrane de $BaSO_4$.

## E. *La membrane de $Ba(IO_3)_2$-papier-parchemin*

Le produit faible de solubilité du $Ba(IO_3)_2$ ($S = 1,5.10^{-9}$, $c = 7,1.10^{-4}$) nous a incité à préparer aussi cette membrane à partir de $HIO_3$ 0,05 N et de $Ba(OH)_2$ 0,05 N. Le potentiel maximum ne dépasse pas 456 mV, valeur assez faible, explicable seulement par la solubilité plus prononcée du $Ba(IO_3)_2$.

Des exemples présentés ressort la dépendance entre le potentiel de membrane et la solubilité du précipité inclus dans les pores du support.

Nous avons essayé d'utiliser ces membranes aux titrages potentiométriques acido-basiques, en commençant par ceux qui n'ont pas donné des résultats satisfaisants avec la membrane de $BaSO_4$-papier-parchemin.

Lorsqu'on arrive au potentiel constant, on retire le récipient à membrane de la solution externe, on lave la membrane avec de l'eau distillée et on l'introduit dans la solution à titrer, la solution interne demeurant la même.

On attend de nouveau la stabilisation du potentiel puis on procède au titrage. Pendant le titrage, on agite la solution externe.

Avec la membrane de $BaSeO_4$ ont été effectués les titrages suivants : $H_2SeO_4$ 0,1 N, $H_2SO_4$ 0,1 N et HCOOH 0,1 N, par NaOH 0,1 N, ainsi que $NH_4OH$ 0,1 N, $CH_3-NH_2$ 0,1 N et $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ 0,1 N, par $H_2SO_4$ 0,1 N.

Avec la membrane de $Ba(IO_3)_2$ ont été titrés : $HIO_3$ 0,1 N, $H_2SO_4$ 0,1 N, par NaOH 0,1 N et $CH_3-NH_2$ 0,1 N, par $H_2SO_4$ 0,1 N.

# II

## A. *Titrages effectués en présence de la membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin*

1. *Le titrage du $H_2SeO_4$ 0,1 N, par du NaOH 0,1 N.* Le titrage découle en de très bonnes conditions ; au point d'équivalence on signale un grand saut de potentiel. Les potentiels s'établissent rapidement (mn).

2. *Le titrage du $H_2SO_4$ 0,1 N, par du NaOH 0,1 N* s'effectue en bonnes conditions. En milieu d'acide sulfurique, le potentiel de membrane enregistre une baisse de 580 mV à 547 mV. Au point d'équivalence il y a un saut de potentiel assez fort.

3. *Le titrage du HCOOH 0,1 N, par du NaOH 0,1 N.* En milieu de HCOOH, le potentiel de la membrane baisse peu à peu jusqu'à zéro. Du reste on pouvait s'y attendre parce que le

remplacement de l'acide sélénique d'un côté de la membrane détruit l'équilibre de membrane, celle-ci perdant en même temps ses propriétés caractéristiques. Pour maintenir le potentiel de la membrane la présence de l'anion $SeO_4^{2-}$ dans le liquide externe est absolument nécessaire tout comme dans le cas de la membrane de $BaSO_4$ dans le liquide externe il est nécessaire la présence de l'ion $SO_4^{2-}$. Cela se réalise par l'addition de $Na_2SeO_4$ à la solution à titrer. La concentration nécessaire pour maintenir le potentiel de la membrane est de 0,05 N. Même dans ce cas, on signale une diminution assez forte du potentiel initial (de 580 mV à 327 mV) qui s'explique aussi bien par le fait que l'acide formique est un acide assez faible ($K_a = 1{,}77 . 10^{-4}$), que probablement par la perméabilité de la membrane pour l'anion formique.

Malgré qu'il en est, le titrage s'effectue en bonnes conditions, au point d'équivalence existant un saut de potentiel assez grand.

4. *Le titrage de* $NH_4OH$ *0,1 N, par du* $H_2SO_4$ *0,1 N*. Dans une solution de $NH_4OH$, la membrane de $BaSeO_4$ ne présente plus de potentiel. En ajoutant du $Na_2SeO_4$ jusqu'à une concentration de 0,05 N, la valeur du potentiel s'élève jusqu'à environ 100 mV. A partir de ce point en additionnant du $H_2SO_4$, le potentiel augmente et on obtient, au point d'équivalence, un grand saut de potentiel. Le titrage découle en bonnes conditions, les équilibres s'établissent facilement (1 mn), les résultats étant reproductibles.

5. *Le titrage de* $CH_4-NH_2$ *0,1 N, par du* $H_2SO_4$ *0,1 N*. Dans ce cas, la courbe de titrage a un aspect différent. Après une certaine addition de réactif, les potentiels se maintiennent constants jusqu'aux environs du point d'équivalence lorsqu'une variation brusque et grande du potentiel (100 mV) a lieu. La courbe de titrage ne présente pas le caractère d'une courbe logarithmique.

6. *Le titrage de* $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ *0,1 N par du* $H_2SO_4$ *0,1 N*. Ce titrage découle en de meilleures conditions, que celui de $CH_3-NH_2$ 0,1 N. Les équilibres s'établissent facilement. La courbe de titrage présente une légère modification de l'allure correspondant à la première étape de neutralisation en enregistrant, pour la deuxième étape, un grand saut de potentiel.

## B. *Titrages effectués en présence de la membrane de $Ba(IO_3)_2$-papier-parchemin*

1. *Le titrage de* $HIO_3$ *0,1 N, par du NaOH 0,1 N*. Il se déroule en bonnes conditions (fig. 5).

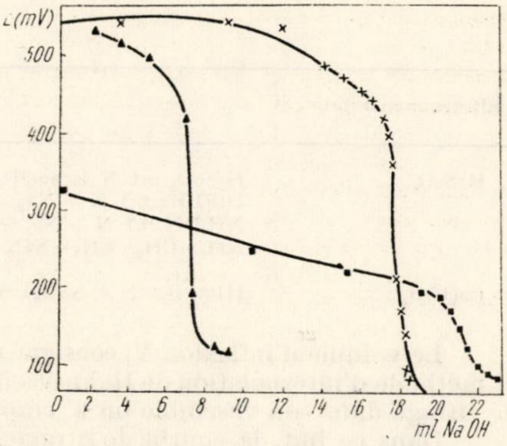
2. *Le titrage de* $H_2SO_4$ *0,1 N, par du NaOH 0,1 N*. Si l'on introduit la membrane de $Ba(IO_3)_2$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,1 N le potentiel de la membrane baisse peu à peu de 448 mV, jusqu'à 174 mV, puis commence de nouveau à s'accroître jusqu'à environ 560 mV. Cette modification de la valeur du potentiel s'explique par la solubilisation en $H_2SO_4$ du précipité de $Ba(IO_3)_2$ dans les pores de la membrane et par la formation dans ces pores du $BaSO_4$, moins soluble. Pour empêcher la solubilisation de $Ba(IO_3)_2$ nous avons ajouté dans la solution de $H_2SO_4$ du $KIO_3$ 0,1 N, jusqu'à l'obtention de la même concentration de 0,1 N. Dans ces conditions le potentiel se maintient à sa valeur initiale. Au cours du titrage les équilibres s'établissent facilement, en enregistrant, au point d'équivalence, un saut de potentiel assez grand (fig. 5).

3. *Titrage de* $CH_3-NH_2$ *0,1 N, par du* $H_2SO_4$ *0,1 N*. Ce titrage, exécuté avec la membrane de $Ba(IO_3)_2$, en présence de $KIO_3$ (concentration 0,05 N), découle exactement dans les mêmes conditions que le titrage exécuté avec la membrane de $BaSeO_4$. L'allure de la courbe de titrage est identique mais le saut est moins grand pour la membrane de $Ba(IO_3)_2$.

## RÉSULTATS

Les données des titrages mentionnés figurent au tableau 3 et elles sont représentées graphiquement sur les figures 3—5.

Fig. 3. — Les courbes de titrage des acides (électrode indicatrice, la membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin) :
$H_2SeO_4$ 0,1 N + NaOH 0,1 N ; × $H_2SO_4$ 0,1 N+ + NaOH 0,1 N ; ■ HCOOH 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,05 N + NaOH 0,1 N.



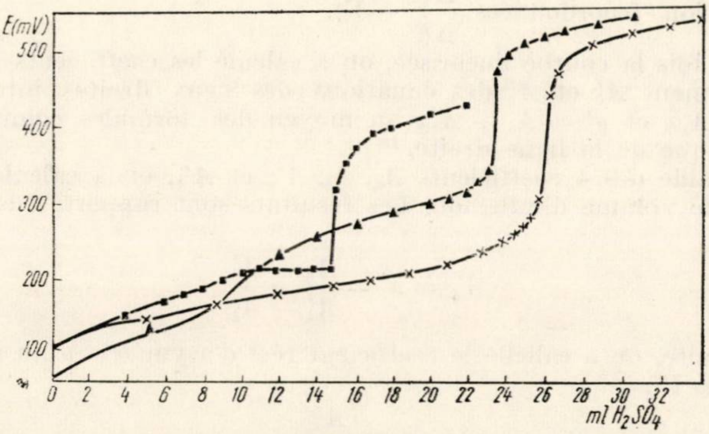


Fig. 4. — Les courbes de titrage des bases (électrode indicatrice, la membrane de $BaSeO_4$-papier-parchemin) :
× $NH_4OH$ 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,05 N + $H_2SO_4$ 0,1 N ; ▲ $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ 0,1 N + + $Na_2SeO_4$ 0,05 N + $H_2SO_4$ 0,1 N ; ■ $CH_3-NH_2$ 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,05 N + $H_2SO_4$ 0,1 N.

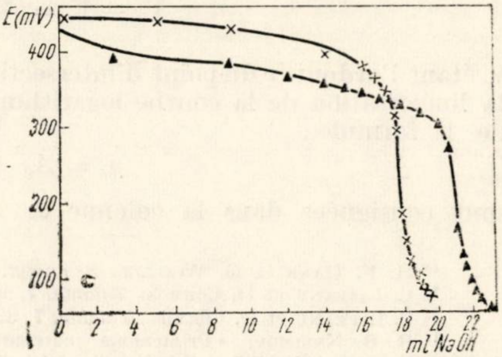


Fig. 5. — Les courbes de titrage des acides (électrode indicatrice, la membrane de $Ba(IO_3)_2$-papier-parchemin) :
▲ $HIO_3$ 0,1 N + NaOH 0,1 N ; × $H_2SO_4$ 0,1 N+ + $KIO_3$ 0,1 N + NaOH 0,1 N.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 209–218 (1968)

*Tableau*

**Les résultats des titrages acido-basiques effectués**

| Electrode-membrane | Titrage |
|---|---|
| $BaSeO_4$ | $H_2SeO_4$ 0,1 N + NaOH 0,1 N<br>HCOOH 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,1 N + NaOH 0,1 N<br>$NH_4OH$ 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,1 N + $H_2SO_4$ 0,1 N<br>$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ 0,1 N + $Na_2SeO_4$ 0,1 N + $H_2SO_4$ 0,1 N |
| $Ba(IO_3)_2$ | $HIO_3$ 0,1 N + NaOH 0,1 N |

Le volume d'inflexion $V_i$ consigné dans la colonne *3* est calculé selon la méthode d'interpolation de Hahn-Weiller[10] et, pour caractériser la courbe de titrage dans son ensemble on a employé la méthode statistique. [11, 12]

Dans ce but, la courbe de titrage logarithmique, à point d'inflexion (coordonnées $E-V$), a été transformée en courbe linéaire avec un point d'intersection (coordonnées $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V$).

Une fois la courbe linéarisée, on a calculé les coefficients $A_0$ et $A_1$, respectivement $A_0'$ et $A_1'$ des équations des deux droites intersectées : $y = A_0 + A_1x$ et $y' = A_0' + A_1'x$ au moyen des formules connues dans la statistique de la ligne droite. [13]

A l'aide des 4 coefficients $A_0$, $A_1$, $A'_0$ et $A'_1$, on a calculé analytiquement le volume d'inflexion. Les résultats sont rapportés dans la colonne 4.

$$V_i = x_i = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1} \tag{1}$$

Ensuite, on a calculé le coefficient réel d'asymétrie $u$ au moyen de la formule (5)

$$u = \frac{|A_1'|}{|A_1|} \tag{2}$$

Pour le calcul du volume d'équivalence on a employé la formule suivante :

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|(u-1)}{2A_1'} \tag{3}$$

$y_i$ étant l'ordonnée du point d'intersection des deux droites obtenues après la linéarisation de la courbe logarithmique. Ses valeurs calculées à l'aide de la formule :

$$y_i = A_0 + A_1V_i \tag{4}$$

sont consignées dans la colonne *6*.

---

[10] H. F. HANN et G. WEILLER, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).

[11] C. LITEANU et D. CÖRMÖS, *Talanta*, **7**, 25 (1960).

[12] C. LITEANU et D. CÖRMÖS, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

[13] B. B. NALIMOV, « Primenenie matematicheskoi statistiki pri analize veschestva », Gosudarstvennoe izdatelistvo fiziko-matematicheskoi literatury, Moscou, 1960, p. 261.

*3*

**avec les membranes de $BaSeO_4$ et $Ba(IO_3)_2$**

| $V_{i\,H-W}$ | $V_{i\,L-C}$ | $u$ | $y_i$ | $V_e - V_i$ |
|---|---|---|---|---|
| 7,139 ml | 7,424 ml | 7,36 | −23,3 | 0,048 ml |
| 21,804 ml | 21,940 ml | 7,89 | 227,6 | 1,114 ml |
| 26,259 ml | 26,447 ml | 1,31 | −16,3 | 0,007 ml |
| 23,253 ml | 23,340 ml | 1,03 | 72,0 | 0,003 ml |
| 20,866 ml | 20,750 ml | 0,40 | 27,1 | 0,074 ml |

Les valeurs de la différence $V_e - V_i$ figurent dans la colonne 7.

En considérant les données comprises au tableau 3, on remarque les coefficients d'asymétrie, particulièrement élevés dans le cas des titrages des acides en présence de la membrane de $BaSeO_4$, ce qui dénote qu'en milieu alcalin, l'électrode membrane de $BaSeO_4$ se comporte de manière différente qu'en milieu acide. Dans le cas du titrage des bases en présence de la même électrode membrane, les coefficients d'asymétrie sont assez rapprochés à 1, ce qui dénote que dans ce cas aussi bien avant, qu'après l'équivalence, l'électrode membrane se comporte presque de la même manière.

En ce qui concerne les titrages effectués en présence de la membrane de $Ba(IO_3)_2$, nous remarquons le coefficient d'asymétrie 0,4 dans le cas du titrage de $HIO_3$ 0,1 N par du NaOH 0,1 N. Dans ce cas aussi la membrane se comporte-t-elle différemment avant et après l'équivalence.

Les titrages de $H_2SO_4$ 0,1 N par du NaOH 0,1 N n'ont pas pu être linéarisés dans le cas du titrage avec deux électrodes, probablement du fait que l'équilibre exprimé par le potentiel de la membrane est influencé par la formation du précipité de $BaSO_4$ dans les pores de la membrane. Le volume d'inflexion a été calculé exclusivement, selon la méthode de Hahn-Weiller.

Il est à remarquer qu'en titrant 20 ml de $H_2SO_4$ 0,1 N par du NaOH 0,1 N avec les électrodes membranes de $BaSO_4$, $BaSeO_4$ et, $Ba(IO_3)_2$, on obtient pour le volume d'inflexion calculé selon Hahn-Weiller les valeurs suivantes : 17,63 ml avec la membrane de $BaSO_4$, 17,62 ml avec la membrane de $BaSeO_4$ et 17,63 ml avec la membrane de $Ba(IO_3)_2$, donc du point de vue analytique de l'indication de la fin de titrage, les trois membranes se comportent de manière analogue.

Les courbes de titrage de $CH_3-NH_2$ 0,1 N par du $H_2SO_4$ 0,1 N ne présentent pas une allure logarithmique. On a calculé seulement le volume d'inflexion selon la méthode de Hahn-Weiller.

## CONCLUSIONS

On a étudié la formation de plusieurs nouvelles membranes de papier-parchemin imprégnées de précipités de $CaSO_4$, $SrSO_4$, $SrC_2O_4$, $BaC_2O_4$, $BaSeO_4$, $BaTeO_4 \cdot 2H_2O$, $BaCrO_4$ et $Ba(IO_3)_2$, en démontrant que la valeur du potentiel de membrane croît à mesure que diminue la solubilité du précipité inclus dans les pores du support.

Certaines de ces membranes ont été utilisées comme électrodes indicatrices dans le titrage de quelques acides et bases.

Les titrages étudiés ont été caractérisés en ce qui concerne l'exactitude, en déterminant leur coefficient réel d'asymétrie *u* de même que la différence entre le volume d'équivalence et celui d'inflexion.

Il s'ensuit que les membranes imprégnées de précipités ($BaSeO_4$, $Ba(IO_3)_2$) peuvent être utilisées en tant qu'électrodes indicatrices aux titrages d'acides et de bases. Nous n'avons pas encore essayé l'utilisation d'autres membranes. Il est très probable que toutes les membranes imprégnées de précipités cristallins peuvent être utilisées comme électrodes indicatrices dans des titrages acido-basiques.

Certainement il y a des différences dans le fonctionnement de ces types de membranes, explicables par les différences de solubilité des précipités inclus dans les pores, ainsi que par la nature différente des substances à titrer.

Ces problèmes seront étudiés par la suite.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 219–223 (1968)

# L'ANALYSE DES MÉLANGES D'ANIONS DE SOUFRE MARQUÉS AVEC $^{35}S$

J. ZAMFIR et M. SZABÓ

Institut de physique atomique, Bucarest, boîte postale 35

*Reçu le 7 novembre 1966*

Dans le présent travail, les auteurs donnent les méthodes analytiques pour la séparation des anions des mélanges de sulfure, sulfite et sulfate, marqués avec $^{35}S$, qui se trouvent dans les chlorures alcalins irradiés dans le réacteur nucléaire et qui proviennent de la réaction $^{35}Cl$ (*n, p*) $^{35}S$. Les méthodes radiochromatographiques et électrophorétiques utilisées, complétées par la détermination du sulfite de Na retenu sur l'oxyde d'aluminium, ont permis une bonne séparation des anions étudiés.

Dans la littérature on trouve des méthodes variées pour la séparation et le dosage des anions inorganiques de sulfure, sulfite et sulfate inactifs ou marqués avec $^{35}S$, plus ou moins rapides. Le plus souvent on utilise des méthodes gravimétriques et volumétriques, chromatographiques sur papier [1–6] ou sur des résines échangeurs d'ions, [7–9] la séparation du sulfure et du sulfate sur une colonne d'oxyde d'aluminium [10–12] et des méthodes électrophorétiques sur papier à tension moyenne et haute (360–1500 V). [13–16]

Dans la présente étude nous nous sommes proposé d'analyser la séparation et le dosage, sur colonne d'oxyde d'aluminium, du sulfite de

---

[1] A. G. Long, J. R. Quayle et R. J. Hedman, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2197.

[2] M. Lederer, *Austral. J. Appl. Sci.*, **11**, 174 (1949).

[3] F. H. Pollard, J. F. McOmie et H. M. Stewens, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 771.

[4] J. Servigne et M. C. Duval, *Compt. rend.*, **1957**, 1803.

[5] W. S. de Loach et C. Drinkard, *J. Chem. Educ.*, **28**, 461 (1951).

[6] K. S. Dodgson et A. Tudball, *Biochem. J.*, **74**, 154 (1960).

[7] G. Grassini et L. Ossicini, *J. chromatog.*, **7**, 351 (1962).

[8] A. Iguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 600 (1958).

[9] K. A. Kraus, F. Nelson et J. F. Baxter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2768 (1953).

[10] G. M. Schwab et G. Dattler, *Angew. Chem.*, **50**, 691 (1937).

[11] E. Herezyňaska et K. Proszynska, *Nukleonika*, **10**, 95 (1965).

[12] S. R. Viljković et S. M. Milenković, Conf. Genève, août, 1958, 15P/467, République Socialiste Fédérative de Yougoslavie, 28 mai, 1958.

[13] Z. Pučar et S. Achiiva, *J. chromatog.*, **4**, 261 (1960).

[14] Veprek-Siska et J. Eckshlager, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 8, 2554 (1965).

[15] Kenji Yoshihara, Ting Chia Huang, Hiroshi Ebihara et Nagao Shibata, *Radiochim. Acta*, **3**, 185 (1964).

[16] S. Nakano et S. Shimada, *Nippon Kagaki Zasshi*, **77**, 678 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 17602 *c*.

Na en mélange avec le sulfate, étant donné que dans les méthodes d'analyse par chromatographie et par électrophorèse, les valeurs de leurs $R_f$ sont très rapprochées. La methode a été complétée par des analyses de radiochromatographie ascendante et d'électrophorèse à une tension moyenne, en utilisant plusieurs variétés de papier filtre. On a utilisé des bains de développement donnés dans la littérature et d'autres bains trouvés par les auteurs.

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Servigne et Duval [4] ont utilisé l'alcool isopropylique et l'eau (3 : 1 v/v) à l'analyse des anions inactifs de sulfure, sulfite et sulfate, effectuée par chromatographie sur papier filtre Arches 302, le développement durant 16 heures. Les valeurs $R_f$ trouvées pour $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$ et $SO_4^{2-}$ ont été respectivement 0,11, 0,32 et 0,43.

Avec ce mélange,[4] dans nos conditions de travail, il a été nécessaire d'analyser, par radiochromatographie, les anions respectifs — avec $^{35}S$ — en ajoutant des porteurs inactifs ($5.10^{-2}$ g).

Dans ce cas le développement a été effectué sur papier Whatman 3 M purifié, pendant 18 heures.

La détermination de l'activité *bêta* — en impulsions par minute — des anions marqués avec $^{35}S$ a été effectuée au moyen d'une installation comportant un compteur M.G. à fenêtre mince (1,2 mg/cm$^2$).

Les résultats obtenus sont donnés au tableau 1 et sur les figures 1—2.

*Tableau 1*

**Les valeurs $R_f$ des anions sulfite, sulfate, sulfure et mélange de sulfite-sulfate-sulfure**

| L'anion contenant le $^{35}S$ avec des porteurs inactifs | Les anions pris séparément. Papier Whatman 3 M purifié | | | Les anions en mélange. Papier Whatman 3 M purifié | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SO_3^{2-}$ | 0,15 | — | — | — | — | — | 0,15 |
| $SO_4^{2-}$ | — | 0,17 | — | — | — | 0,17 | 0,17 |
| $S^{2-}$ | — | — | 0,30 | — | — | 0,30 | 0,30 |

Les spots d'anions inactifs ont été identifiés avec des réactifs de couleur :

— solution d'$AgNO_3$ 1% pour $S^{2-}$ (tache noire) ;

— solution de fuchsine acide 0,02% dans l'eau pour le $SO_3^{2-}$ (couleur jaunâtre sur fond violacé) ;

— solution saturée de benzidine en alcool éthylique, suivie de pulvérisation avec une solution $n/100$ K $MnO_4$ (après le séchage du papier) pour $SO_4^{2-}$ (couleur bleu sur fond brun).

Les figures 1—2 donnent la distribution de l'activité *bêta*, dans les conditions mentionnées au tableau 1.

Pour les solutions, en mélange de sulfate et sulfure de Na, marquées avec $^{35}S$ (fig. 1), de sulfite, sulfate et sulfure (fig. 2) développées sur papier Whatman 3 M purifié, le maximum de l'activité *bêta* est superposé au $R_f$ 0,15 du $SO_3^{2-}$, 0,17 du $SO_4^{2-}$ et 0,30 du $S^{2-}$.

Puisque l'analyse par chromatographie exige des intervalles de temps assez longs pour le développement (18 h) et vu qu'elle n'est pas assez sélective pour la séparation du mélange $SO_3^{2-}+SO_4^{2-}$, on a essayé de faire l'analyse par électrophorèse sur papier, à tension moyenne (360 V), qui nécessite un intervalle de temps variant de 45 minutes à une heure.

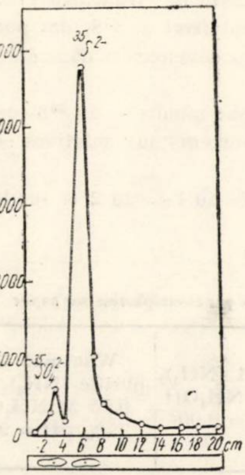


Fig. 1. — Analyse par la méthode chromatographique sur papier Whatman 3 M purifié du sulfate et du sulfure de Na, marqués avec $^{35}S$.

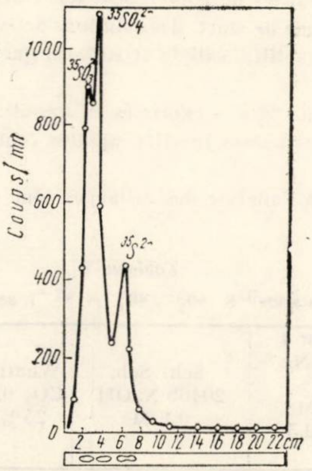


Fig. 2. — Analyse chromatographique sur papier Whatman 3 M purifié du sulfite, du sulfate et du sulfure actifs.

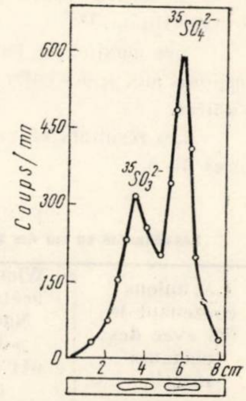


Fig. 3. — Analyse du mélange de sulfite et sulfate de Na($^{35}S$), par la méthode électrophorétique sur papier Whatman 1, développé dans l'acétate de Na et NaOH 0,1 M, au pH = 12,5.

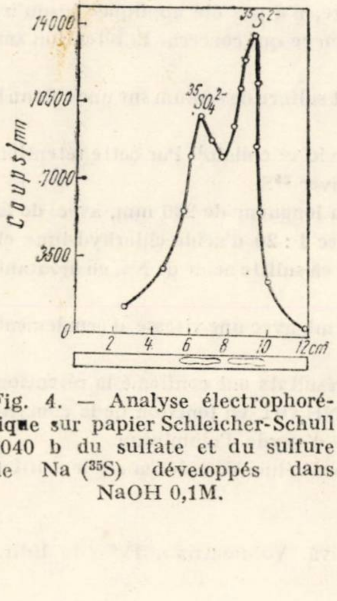


Fig. 4. — Analyse électrophorétique sur papier Schleicher-Schull 2040 b du sulfate et du sulfure de Na ($^{35}S$) développés dans NaOH 0,1M.

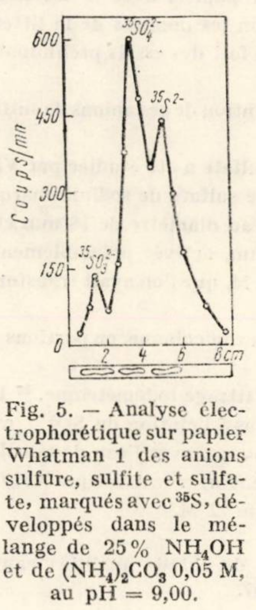


Fig. 5. — Analyse électrophorétique sur papier Whatman 1 des anions sulfure, sulfite et sulfate, marqués avec $^{35}S$, développés dans le mélange de 25 % $NH_4OH$ et de $(NH_4)_2CO_3$ 0,05 M, au pH = 9,00.

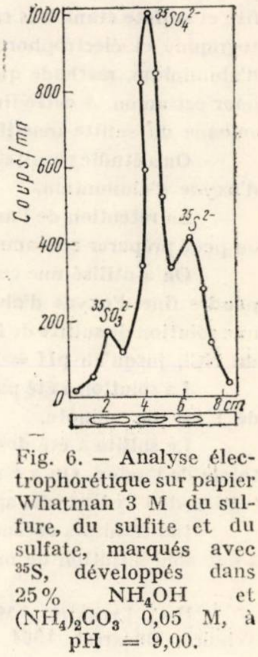


Fig. 6. — Analyse électrophorétique sur papier Whatman 3 M du sulfure, du sulfite et du sulfate, marqués avec $^{35}S$, développés dans 25 % $NH_4OH$ et $(NH_4)_2CO_3$ 0,05 M, à pH = 9,00.

Dans ce cas, sur les feuilles de papier Schleicher-Schull 2040 b, Whatman 1 et 3 M utilisées, on a déposé, à la ligne de start, des solutions actives contenant du $^{35}S$, des porteurs de soufre inactifs ($5.10^{-2}$ g) (sulfite, sulfate et sulfure) que l'on a développées dans des bains électrolytiques. [13]

Les maxima de l'activité *bêta* – exprimés en impulsions par minute – du $^{35}S$ sont superposés aux spots colorés des anions inactifs, ajoutés comme porteurs aux solutions actives étudiées.

Les résultats obtenus à l'analyse des mélanges sont donnés au tableau 2 et sur les figures 3–6.

*Tableau 2*

**Les distances en cm des anions actifs $^{35}S$ ($SO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$ et $S^{2-}$), analysées par électrophorèse sur papier**

| Les anions contenant le $^{35}S$ avec des porteurs inactifs | Whatman 1 acétate Na NaOH > > 0,1 M pH = 12,5 (15) | Sch. Sch. 2040b NaOH 0,1 M | Whatman 1 $(NH_4)_2CO_3$ 0,05M $NH_4OH$ 25 % pH = 9,00 | Whatman 3 M purifié $(NH_4)_2CO_3$ 0,05 M $NH_4OH$ 25 % pH = 9,00 |
|---|---|---|---|---|
| | 1 h | 1 h | 45 mn | 1 h |
| | *a* | *b* | *c* | *d* |
| $SO_3^{2-}$ | 2,5 – 4,4 | — — — | 0,5 – 2,2 | 1,0 – 3,0 |
| $SO_4^{2-}$ | 5,0 – 7,0 | 5,5 – 7,5 | 2,5 – 4,0 | 3,5 – 5,0 |
| $S^{2-}$ | — — — | 8,0 – 10,0 | 4,3 – 6,0 | 5,5 – 7,0 |

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les développateurs composés de NaOH 0,1 *n* (fig. 4 *b*) et le mélange de $NH_4OH$ 25% et de $(NH_4)_2CO_3$ 0,05 M, au pH = 9,00 (fig. 5, 6).

Puisqu'au dosage quantitatif du sulfite de Na dans le mélange de sulfate et de sulfure, par les méthodes décrites, nous avons rencontré des difficultés –les valeurs $R_f$ des anions sulfite et sulfate étant très rapprochées – on a complété les méthodes d'analyse par radiochromatographie et électrophorèse sur papier, avec la méthode de séparation sur colonne d'oxyde d'aluminium, méthode qui, selon les données de la littérature, n'a pas été appliquée jusqu'ici pour cet anion. A cette fin on a fait des essais préliminaires en ce qui concerne la rétention sur colonne du sulfite inactif seul.

On a étudié ensuite la rétention de ces anions de sulfite et sulfure de sodium sur une colonne d'oxyde d'aluminium.

La rétention de l'anion sulfate a été étudiée par Viljković et collab.[12] Par cette rétention on peut préparer couramment le sulfate de sodium marqué avec $^{35}S$.

On a utilisé une colonne au diamètre de 18 mm et à la longueur de 230 mm, avec de la poudre fine d'oxyde d'aluminium, activée préalablement avec 1 : 20 d'acide chlorhydrique et une solution de sulfite de Na 0,1 M, que l'on avait transformée en sulfite acide de Na, en ajoutant du NCl, jusqu'au pH = 1,5.

La solution a été passée sur la colonne, en portions de 3 ml, avec une vitesse d'écoulement de 1 ml par minute.

Le sulfite a été dosé par titrage iodométrique. [17] Les résultats ont confirmé la rétention totale de l'anion. On a étudié aussi l'élution du $SO_3^{2-}$ avec $NH_4OH$, en fonction de la concentration de l'hydroxyde, après lavage, avec l'eau de la colonne d'oxyde d'aluminium.

Les résultats obtenus (fig. 7 *a*) montrent que $NH_4OH$ peut éluer complètement le sulfite, à une concentration de minimum 2 M.

---

[17] C. Liteanu, « Manual de chimie analitică cantitativă. Volumetria », IV$^{e}$ éd., Edit. Tehnică, Bucarest, 1964, p. 397.

Pour l'étude de l'influence des sels ajoutés sur la rétention et l'élution de sulfite, la solution de sulfite de Na 0,1 M a été passée sur la colonne, en mélange avec du chlorure de K 0,13 M et du chlorure d'ammonium 0,18 M et dans ce cas, l'ion $SO_3^{2-}$ a été retenu complètement (fig. 7 *b*).

Il s'ensuit que l'addition de la quantité respective de KCl n'influe pas pratiquement sur l'élution ultérieure du sulfite avec du $NH_4OH$.

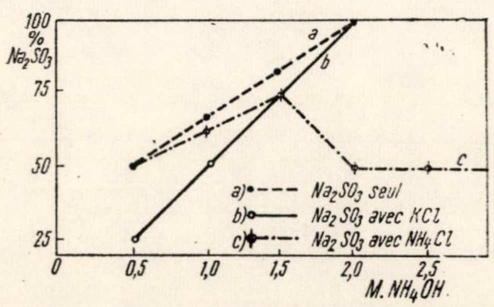


Fig. 7. – Elution du $SO_3^{2-}$ seul et en mélange avec du $NH_4Cl$ et du KCl.

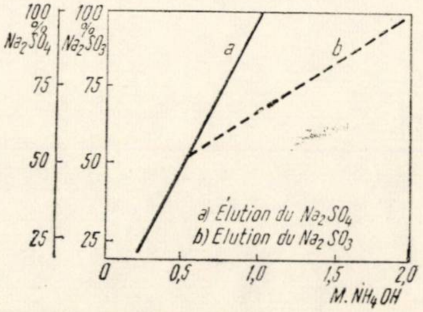


Fig. 8. – Elution du $SO_3^{2-}$ et du $SO_4^{2-}$, en mélange avec du $NH_4OH$.

L'addition de $NH_4Cl$ marque une différence, du fait qu'elle influe sur l'élution du sulfite de Na (fig. 7). Ainsi, le $NH_4OH$ 1,5 M peut éluer 75% du sulfite, mais en augmentant la concentration du $NH_4OH$, la quantité de sulfite éluée diminue à 50%, valeur qui est maintenue aussi à une concentration de 2,5 M.

Le sulfure de sodium n'a pas été retenu, dans les conditions de travail susmentionnées.

Dans le cas du mélange de ces anions inactifs, le sulfure de sodium n'est pas retenu, tandis que le sulfite et le sulfate sont totalement retenus sur la colonne d'oxyde d'aluminium.

D'après les données de la littérature et selon les résultats du présent travail, on peut conclure que l'hydroxyde d'ammonium n'est pas le meilleur éluant ; dans ces cas aux concentrations 1 M le sulfate est complètement élué, tandis que le sulfite est élué déjà à 63% (son élution complète est réalisée avec une solution d'hydroxyde d'ammonium 2 M (fig. 8).

## CONCLUSIONS

1. Les résultats obtenus dans le présent travail permettent la séparation des anions de sulfure, sulfite et sulfate, en mélange, marqués avec $^{35}S$, par radiochromatographie sur papier et électrophorèse ; les meilleurs résultats ont été obtenus par l'utilisation d'un bain électrolytique composé de $(NH_4)_2CO_3$ 0,05 M, avec addition de $NH_4OH$ 25%, au pH = 9,00, laquelle, dans les conditions expérimentales des auteurs, a donné des distances entre les spots.

2. Les résultats obtenus dans les essais de séparation sur colonne d'oxyde d'aluminium montrent une bonne séparation du sulfite.

Dans la séparation en mélange, l'hydroxyde d'ammonium ne donne pas de bons résultats comme éluant et il faut chercher d'autres éluants plus efficaces.

Les travaux sont en cours.

Nous remercions le D^r C. Chiotan, Chef du Laboratoire des Radioisotopes, pour le précieux concours donné dans l'exécution du présent travail.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 225–230 (1968)

# LA RÉTENTION DE L'ANION $^{131}$I PAR DES ÉCHANGEURS D'IONS INORGANIQUES

G. FURNICĂ

Laboratoire des radioisotopes, Institut d'hygiène, Bucarest, str. D$^{r}$ Leonte, 1–3

*Reçu le 1$^{er}$ juillet 1967*

On a étudié à l'aide de l'isotope radioactif d'iode la rétention par les bentonites (montmorillonitiques) de l'ion $^{131}I^-$ par échange ionique et on a déterminé la valeur de la capacité d'échange ionique des bentonites utilisées. L'étude a été effectuée à l'aide d'une solution étalonnée (Amersham) contenant $2{,}5.10^{-9}$ g $I^-/1{,}0.10^{-13}$ g $^{131}I$, c'est-à-dire 12,3 *n*Ci $^{131}I$, pour $2{,}5.10^{-9}$ g $I^-$ (NaI). La capacité d'échange anionique, déterminée sur la bentonite utilisée, est extrêmement petite et correspond à $12{,}9.10^{-12}$ équival. $I^-$/g bentonite.

La rétention des anions par les échangeurs d'ions naturels, inorganiques, constitue un problème tant pratique que théorique, ces molécules étant considérées par la majorité des auteurs, comme échangeurs de cations, en exclusivité. Des études portant sur ce problème existent déjà, sans avoir toutefois réussi à établir une conclusion, à cause de l'utilisation des anions non marqués.[1–11] Les échangeurs d'ions mentionnés sont caractérisés par la plupart des auteurs comme des macromolécules stabilisatrices de cations.[6–11] Leur capacité d'échange cationique varie entre 19–40 milliéquivalents/100 g.

[1] E. V. Kruhaskaia et A. D. Fedoseev, *Uspekhi Khim.*, **32**, 1112 (1963).

[2] F. S. Martin et D. L. Mails, « Khimicheskaia pererabota iaghernovo topliva », Metallurghizdat, Moscou, 1961, p. 20.

[3] E. V. Egorov et I. D. Novokov, « Deistvie ioniziruiushchikh izluchenij na ionobmenie materialy », Atomizdat, Moscou, 1965, p. 29.

[4] G. M. Jarbova et E. V. Egorov, *Uspekhi Khim.*, **30**, 764 (1961).

[5] T. D. Ionescu, « Schimbători de ioni », Ed. Tehnică, București, 1964, p. 18.

[6] C. B. Amphlett, « Inorganic Ion Exchangers », Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1964, p. 188.

[7] A. Goudot, « La chimie électronique », Presses Univ., Paris, 1964, p. 53.

[8] A. I. E. A., « Evacuation des déchets radioactifs dans le sol », Ag. Inter. Energ. Atom., Vienne, 1966.

[9] R. Otto et P. Hecht, *Atompraxis*, **13**, 27 (1967).

[10] L. Baetsle, « Physico Chimie de la migration des cations dans le sol », Euratom-Bruxelles, 1963.

[11] R. Griessbach, « Austauschabsorption in Theorie und Praxis », Akad. Verlag, Berlin, 1957, p. 180.

**Dans le présent travail, on a étudié le processus de rétention anionique de certains échangeurs d'ions inorganiques, naturels, utilisant comme indicateurs l'anion $I^-$ marqué avec $^{131}I$ et comme substance absorbante, des bentonites montmorillonitiques.**

## MATÉRIEL ET MÉTHODE

On a utilisé des alumino-silicates du type bentonitique, ayant la composition suivante : 69–75% $SiO_2$; 13–17% $Al_2O_3$; 1,4–2,0% $Fe_2O_3$; 1,16–1,61% CaO; 1,93–3,82% MgO et 0,42–1,86% $K_2O+Na_2O$.

L'échange anionique a été étudié à l'aide d'une solution de $Na^{131}I$ dont l'activité a été mesurée avec un compteur (détecteur à scintillations) à scintillateur $\gamma$ à puits (produit Frieseke-Hoepfner) connexé à l'échelle de comptage F.H.–49. L'étalonnage a été effectué avec des solutions étalonnées A.I.E.A.

Les grains de bentonite gonflés avec de l'eau ont été mis en contact avec la solution radioactive. La proportion bentonite/activité relative a été de 1 g/2875 c.p.m. pour un volume de 5 ml de solution ; dans ces conditions (40% efficience de comptage), l'activité relative de 2875 c.p.m. correspond à 3,22 *n*Ci $^{131}I$ ou à $2{,}624.10^{-14}$ g $^{131}I$. La rétention du $^{131}I$ par la bentonite a été étudiée en mesurant l'activité $\gamma$, à divers intervalles, après le contact de la solution avec la bentonite (après la séparation des phases).

La rétention du $^{131}I$ par la bentonite a été évaluée après le lavage à l'eau distillée et après avoir fixé le radioisotope. On a mesuré d'une part l'activité de la phase liquide et de l'autre part l'activité de la phase solide. Pour cela, on a ajouté chaque fois de l'eau fraîche (5 ml par 1 g de bentonite) et on a mesuré isolément l'activité des deux phases. Pour la correction des déterminations nous avons calculé :

1. La diminution de la radioactivité du $^{131}I$ par désintégration radioactive, calculée à 8%, après 24 heures et à 16%, après 48 heures ;
2. L'influence sur les déterminations de l'activité, par la variation du volume de la substance active.

L'évaluation de la capacité d'échange et le mécanisme de rétention du $^{131}I$ par la bentonite ont été étudiés à l'aide d'une solution étalonnée (Amersham) au pH = 5,6–5,8 et de la composition suivante (pour 1000 ml solution) :
$12{,}2.10^{-4}$ Ci $^{131}I$ (NaI) ; $26{,}17.10^{-5}$ $I^-$(NaI) ; $52{,}35.10^{-5}$ g $Na_2S_2O_3$ et $10^{-2}$ g formaldéhyde.

## RÉSULTATS

Les mesures effectuées ont subi une correction, en calculant la valeur $A_0$ de l'activité relative déterminée pour une certaine période de contact ($T = 8{,}01$ jours). Les résultats sont représentés sur les figures 1 et 2.

Sur la figure 1 on observe que l'activité de la bentonite augmente en contact avec la solution de $Na^{131}I$, à mesure que la durée du contact est prolongée. L'augmentation est rapide pendant les premières 10 minutes. En même temps, l'activité de la solution décroît rapidement pendant les premières 10 minutes et lentement dans la période suivante.

Sur la figure 2 on constate que par le lavage de la bentonite qui a fixé l'isotope radioactif, à l'eau, on perd des quantités mesurables d'activités, qui s'accumulent pendant la durée de l'expérience. On doit mentionner que, les premières six minutes, l'activité spécifique (c.p.m./5 ml) de l'eau de lavage, ajoutée dans l'intervalle de deux minutes, croît rapidement. Dans les étapes suivantes, l'eau ajoutée après 24 heures, présente une activité constante.

Les résultats des expériences effectuées avec la solution étalonnée Amersham sont présentés aux tableaux 1 et 2. En analysant ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

Le contact bentonite (1 g) —solution radioactive (5 ml) atteint l'équilibre 12 heures après. Pour une efficience du compteur de 40% (5 ml $^{131}$I), le facteur de transformation 3,4 obtenu par calculs montre une teneur de 12,304 en *n*Ci$^{131}$I dans la solution. Cette activité, qui se rapporte à la solution étalonnée, correspond pour le volume de solution utilisée, aux quantités suivantes : $1{,}0.10^{-13}$ g $^{131}$I (NaI) ; $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ g $I^-$ (NaI) et $5{,}3.10^{-9}$ g $Na_2S_2O_3$.

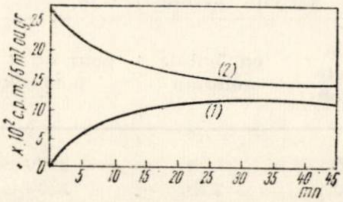


Fig. 1. — Variation avec le temps de l'activité du système : un g de bentonite + 5 ml solution de Na$^{131}$I.

*a*, l'activité pour un g de bentonite ; *b*, l'activité de la solution radio-active.

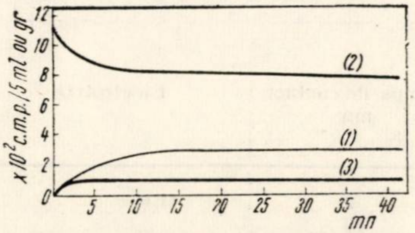


Fig. 2. — Variation de l'activité du système bentonite — $^{131}$I + $H_2O$ :

*a*, L'activité de l'eau de lavage, non changée ;
*b*, L'activité de la bentonite fixatrice de $^{131}$I ;
*c*, L'activité spécifique pour chaque portion de 5 ml de l'eau changée.

Calculant la quantité du radioisotope, on tient compte que $1{,}23.10^5$ Ci $^{131}$I pèse un g.[12] La bentonite a retenu 11,13 de *n*Ci (c'est-à-dire $0{,}9 \cdot 10^{-13}$ g $^{131}$I) de la quantité initiale ($1{,}0 . 10^{-13}$ g $^{131}$I) de la solution aqueuse. Si l'on considère que l'anion $I^-$ (non radio-actif) participe en même temps au processus d'échange ionique on peut évaluer la capacité d'échange ionique pour un g de bentonite.

*Tableau 1*

**La variation de l'activité du système bentonite-NaI (la solution de NaI contient pour 100 ml : $122 \cdot 10^{-8}$ Ci $^{131}$I (NaI) ; $26{,}17 \cdot 10^{-6}$g $I^-$ (NaI) et $52{,}35 \cdot 10^{-6}$g $Na_2S_2O_3$ ; pH = 5,6 – 5,8)**

| Temps de contact mn | L'activité mesurée (c.p.m.)* | | |
|---|---|---|---|
| | Totale (bentonite + solution) | en 5 ml de solution | pour un g de bentonite |
| 0 | 3619 | 3619 | 0 |
| 5 | 3605 | 2536 | 1069 |
| 15 | 3605 | 2090 | 1515 |
| 30 | 3605 | 1792 | 1813 |
| 720 (12 h) | 3605 | 364 | 3241 |
| 1440 (24 h) | 3605 | 360 | 3245 |

* On a fait une correction pour *t* = 0 mn en calculant la désintégration du $^{131}$I.

On doit mentionner que le pH de la phase liquide présente les valeurs suivantes :
le système bentonite + eau : pH = 3,5–4,0 ;
le système bentonite + NaI : pH = 4,0–4,3 ;
le système bentonite — I + $(NH_4)_2SO_4$ : pH = 3,8–4,2.

Le lavage de la bentonite qui a fixé l'iode, avec de l'eau distillée, entraîne dans la phase liquide, les premières 10 minutes, une activité de 0,74 *n*Ci ; pendant les 48 heures suivantes l'activité ne dépasse pas 1,86 *n*Ci. Le lavage de la bentonite avec du $(NH_4)_2SO_4$ 15% et 30%

---

[12] R. Egher, « Dozimetria i zaschita ot izluchenii », Gosatomizdat, Moscou, 1961, p. 32.

ne produit pas l'éluation du $^{131}I$ retenu par la macromolécule. Le lavage de la bentonite avec une solution de NaOH 10% produit en grande mesure l'élution de $^{131}I$ fixé sur la bentonite (tabl. 2).

*Tableau 2*

**La variation de la radioactivité de la bentonite fixatrice de $^{131}I$ et lavée par divers électrolytes**

| Temps de contact mn | Electrolyte | Activité mesurée (c.p.m.)* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Totale (bentonite + solution) | en 5ml de solution | pour un g de bentonite |
| 0 | $H_2O^*$ | 2979 | 0 | 2979 |
| 10 | ,, | 2979 | 220 | 2759 |
| 30 | ,, | 2759 | 180 | 2579 |
| 1440 (24 h) | ,, | 2579 | 140 | 2439 |
| 2880 (48 h) | ,, | 2439 | 30 | 2409 |
| 0 | $(NH_4)_2SO_4$ 15% | 2013 | 0 | 2013 |
| 10 | ,, | 2013 | 12 | 2001 |
| 30 | ,, | 2001 | 10 | 1991 |
| 0 | $(NH_4)_2SO_4$ 30% | 1991 | 0 | 1991 |
| 720 | ,, (12 h) | 1991 | 43 | 1948 |
| 0 | NaOH 10% | 1948 | 0 | 1948 |
| 30 | ,, | 1948 | 605 | 1343 |
| 360 | ,, | 1948 | 803 | 1145 |
| 0** | $H_2O^*$ | 1145 | 0 | 1145 |
| 10 | ,, | 1145 | 460 | 685 |
| 720 (12 h) | ,, | 685 | 420 | 265 |

* Le liquide a été changé après chaque détermination.

** On a lavé avec de l'eau la bentonite fixatrice de $^{131}I$, après avoir réagi avec du NaOH.

## DISCUSSIONS ET RÉSULTATS

La rétention de l'anion $I^-$ par la montmorillonite, révélée par nos résultats expérimentaux, n'est pas surprenante.[13] De nombreux auteurs admettent la possibilité que ces molécules inorganiques aient un comportement d'électrolytes amphothères.[1-4] La dissociation en fonction du pH est possible d'après le mécanisme suivant :

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + Me^+ \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-Me + H^+ \qquad (pH > 7)$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + A^- \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-A + OH^- \qquad (pH < 7)$$

La montmorillonite, avec sa structure complexe, peut dissocier électrolytiquement par la libération des ions $OH^-$ de la macromolécule, de la manière suivante :

---

[13] VL. LAMBRINO, *Rev. Chim.* (*București*), **18**, 292 (1967).

$$m\ [Mg_3(Si_4O_{10})\ (OH)_2]\ p\ [(Al,\ Fe)\ (Si_4O_{10})\ (OH)_2]\ nH_2O \rightleftharpoons$$

$$m\ [Mg_3(Si_4O_{10})]\ p\ [(Al,\ Fe)\ (Si_4O_{10})]\ nH_2O + 4\ OH^-$$

La rétention de l'anion $I^-$, en comparaison de la rétention des cations est limitée à des valeurs plus basses, en rapport avec leur masse moléculaire. Cela s'explique probablement par une participation limitée des fonctions $OH^-$ à l'échange ionique. Les résultats expérimentaux mettent en évidence un palier de saturation pour 1000–1100 c.p.m./g de bentonite (fig. 1).

Le mécanisme de la dissociation mentionnée ci-dessus est soutenu aussi par les résultats de Jarbova et Egorov [4] qui constatent pour les hydroxydes métalliques, des processus de dissociation électrolytique analogues, dépendant aussi du pH :

$$Me(OH)_n \rightleftharpoons [Me(OH)_{n-1}\,O]^- + H^+ \qquad (pH > 7)$$

$$Me(OH)_n \rightleftharpoons [Me\,(OH)_{n-1}]^+ + OH^- \qquad (pH < 7)$$

Dans ce cas, on a mis en évidence pour l'oxyde d'aluminium les composés suivants :

$$(Al_2O_3)_x \cdot AlO_2^- Na^+ \qquad \text{et} \qquad (Al_2O_3)_x \cdot AlO^+ NO_3^-$$

Les résultats donnés au tableau 1, relèvent la dynamique du processus de rétention du $^{131}I$ par un g de bentonite. La bentonite retient l'anion iode, après 5 minutes de contact avec une solution radioactive, réalisant l'équilibre 12–48 heures après. Les résultats (tabl. 1 et 2), obtenus après le lavage de la bentonite avec l'eau, pendant 48 heures, mettent en évidence qu'un g de bentonite retient 2409 c.m.p. (c'est-à-dire 8,19 *n*Ci ou $6{,}6.10^{-14}$ g $^{131}I$) à côté de $1{,}65.10^{-9}$ g d'iode non radioactif. Par conséquent, un g de bentonite retient $1{,}65066.10^{-9}$ g ion iode et sa capacité (le pouvoir) d'échange ionique représente $12{,}91.10^{-12}$ équivalents $I^-$/g (ou 12,91 pico-équivalents/g). De telles valeurs sont impossibles à déterminer par les méthodes usuelles de la chimie analytique, puisque la quantité de $1{,}65.10^{-9}$ g d'iode se trouve au-dessous de la limite de sensibilité des méthodes classiques. De même, la détermination de l'iode retenu par la bentonite est extrêmement difficile pour un mélange de composés chimiques en contact avec la macromolécule.

Dans le tableau 2, les résultats relèvent le mécanisme de rétention de l'anion $I^-$ par la macromolécule inorganique. Le lavage avec de l'eau distillée pendant 48 heures produit l'élution de seulement 19,1 % de l'activité retenue (fixée). Le lavage à $(NH_4)_2SO_4$ 15% ou 30% détermine l'élimination de 3,3% de l'activité en plus. On peut considérer que la bentonite a retenu par l'échange ionique l'anion $I^-$, en proportion de 80,9%, anion qu'elle ne perd pas sous l'action de l'ion $SO_4^{2-}$. On peut admettre que la bentonite retient à ce niveau, surtout l'anion iode, même en présence de l'anion $SO_4^{2-}$. L'élution de la bentonite avec du NaOH 10% permet la substitution de l'anion iode par l'anion $OH^-$, en proportion de 42% ; continuant le lavage avec de l'eau, on élue jusqu'à 86% de l'activité de l'anion $I^-$ fixée. Cette expérience confirme ainsi le processus d'échange ionique. On peut imaginer ce processus sous la forme :

$$B-OH + I^- \rightleftharpoons B-I + OH^-$$
$$B-I + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons B-OH + (Na^+ + I^-)$$

## CONCLUSIONS

On peut admettre que les macromolécules montmorillonitiques ont un caractère d'échangeurs d'ions. Leur capacité d'échange anionique est plus petite que leur capacité d'échange cationique. La capacité (le pouvoir) d'échange anionique est d'environ $12.10^{-12}$ équival. $I^-$/g de bentonite.

Le processus d'échange anionique pour la bentonite a été mis en évidence et étudié par le marquage radioactif de l'anion $I^-$ avec l'isotope $^{131}I$. L'échange ionique a été évalué quantitativement par une dilution isotopique de $2,5.10^{-9}$ g $I^-/1,0.10^{-13}$ g $^{131}I$.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 231–247 (1968)

# CHEMICAL GRAPHS. VI[1]

## ESTIMATION OF THE RELATIVE STABILITY OF SEVERAL PLANAR AND TRIDIMENSIONAL LATTICES FOR ELEMENTARY CARBON

A. T. BALABAN, C. C. RENŢIA and E. CIUPITU

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

*Received October 6, 1967*

**Besides the known diamond (with $sp^3$-hybridized carbon atoms) and graphite lattices ($sp^2$-hybridization), only polyyne carbon (with sp-hybridization) was so far examined theoretically and experimentally. The present paper discusses other planar networks analogous to the graphite network : three semiregular tesselations composed of 4-and 8-gons, 3-and 12-gons, 4-, 6- and 12-gons, as well as irregular periodic networks composed of pentagons and heptagons. Conjugation energies and steric strain in these networks are computed. Three-dimensional lattices analogous to the diamond lattice are examined and the energy of the truncated octahedral lattice is appreciated. Though graphite and diamond have the most stable lattices, other forms are theoretically possible, which may occur as local zones in imperfect crystals of graphite and diamond.**

## I. INTRODUCTION

In the search for other forms of elementary carbon besides graphite and diamond, Baeyer attempted the synthesis of long-chain conjugated polyacetylenes, but he only succeeded in obtaining di- and tetraacetylene.[2] Nowadays longer polyacetylenes are known, [3] substantiating the view that besides diamond (with a three-dimensional lattice possessing a staggered conformation of the $sp^3$-hybridized carbon atoms) and graphite (with a planar network, or tesselation, formed from $sp^2$-hybridized carbon atoms), a third form of carbon is possible, involving one-dimensional long chains of sp-hybridized carbon atoms. The name carbyne was proposed for this third polyyne form of carbon by Korshak, Sladkov, Kasatochkin and Kudryavtsev but the name is confusing : carbyne or barban is also the trivial name of a herbicide, the 4-chloro-2-butynyl ester of

---

[1] Part V, A. T. Balaban and F. Harary, *Tetrahedron* (in press).

[2] A. Baeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **18**, 674, 2269 (1885) ; **15**, 50 (1882).

[3] A. M. Sladkov and Yu. P. Kudryavtsev, *Uspekhi Khim.*, **32**, 509 (1963).

*m*-chloro-carbanylic acid.*

We shall employ the name "polyyne carbon" though it is not yet clear whether this form is more akin to polyacetylenes than to cumulenes. Sladkov and Kudryavtsev stated [4] that unlike phosphorus or sulphur which have many allotropic forms, carbon can only have the above three forms of lattices. Contrary to this opinion, we wish to discuss in the present paper other possible lattices of elemental carbon. These are infinite regular multigraphs of order 4, because carbon is quadrivalent. If only the sigma electrons are taken into account, the regular multigraphs become regular graphs, and their degree depends on the hybridization state of the carbon atoms. The subsequent discussion will adopt this classification considering the graph of sigma bonds.

## II. GRAPH OF ORDER 2

Polyyne carbon (**1**) consists of sp-hybridized carbon atoms. This form of carbon represents the limiting case of a polyacetylene (**2**) [3] or a cumulene (**3**) [5] for very large *n* values.

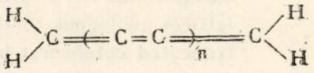
By using the procedure of Longuet-Higgins and Salem, [6] Shustorovich and Popov [7,8] found that polyyne carbon should present bond alternation, although less pronounced than in long-chain polyenes. Pitzer [9] calculated the energy of various $C_n$ chains and rings but did not investigate whether bond alternation occurs in the most stable form. Possibly long $C_n$ forms occur in liquid carbon, as short $C_n$ chains appear in carbon vapour. However, Hoffmann [10] employing the extended Hückel theory which takes into account also the sigma-electrons, found that in **1** there should be no bond alternation, just in cumulenes **3**, [10,11] and unlike the polyacetylenes (**2**) in which there occurs bond alternation. [10]

$$-(C\equiv C)_n- \leftrightarrow =(C=C)_n=$$

**1**

$$H-(C\equiv C)_n-H$$

**2**



$$H_2C=(C=C)_n=CH_2$$

**3**

Experimental data are still scarce. The 1,ω-di-t-butyl-polyacetylenes (with t-butyl groups at the ends of the chain) are known up to n = 10, [12] and are more stable (m. p. dec. > 100°) than the 1, ω-dimethylpolyacetylenes, which for n = 6 decompose below 0 °. These are, in turn, more stable than **2**; however, Korshak and coworkers reported the preparation of very stable long-chain products **2** either by oxidative coupling of acetylene from copper acetylide and ferricyanide, [13] or by dehydrochlorination of polyvinylidene chloride in sodamide-containing liquid ammonia [14] (its thermal dehydrochlorination is known to result ultimately in graphite. [15]) Structural investigation of the resulting black insoluble carbon powder revealed that it possesses different spectra (X-ray [16] and infrared [17]) and thermodynamic functions [18] from graphite into which it is converted at 2300 °. It possesses photosemiconducting properties [19] and has a high thermal stability. [20] Like polyacetylenes containing *p*-phenylene rings in the chain, [21] polyyne carbon contains cross-linked parallel molecular chains formed from polyyne and cumulene units. [22] The problem of polyyne carbon is interesting in relationship to the naturally-occurring polyacetylenic compounds. [23] This graph of order two gives rise only to one possible form of carbon, namely **1**.

---

* In fact, the spectrum of polyyne carbon is indexed in *Chem. Abstr.*, **62**, 12608 g (1965) at the rational name of the herbicide.

[4] A. M. Sladkov and Yu. P. Kudryavtsev, *Priroda*, **1964**, No. 5, 88.

[5] P. Cadiot, W. Chodkiewicz and J. Rauss-Gobineau, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 2176; H. Fischer, in "The Alkenes" (S. Patai, ed.), Interscience, New York, 1964, p. 1025.

[6] H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, **A 251**, 172 (1958); **A 257**, 445 (1960).

[7] E. M. Shustorovich, *Zhur. strukt. Khim.*, **4**, 642, 773 (1963); **5**, 325 (1964); **6**, 123, 600 (1965); E. M. Shustorovich and N. A. Popov, *ibid.*, **5**, 770 (1964).

[8] N. A. Popov, *ibid.*, **5**, 154, 800 (1964); N. A. Popov and E. M. Shustorovich, *ibid.*, **6**, 286, 596, 600 (1965); **7**, 258 (1966).

[9] K. S. Pitzer and E. Clementi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4177 (1959); S. J. Strickler and K. S. Clementi, in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" (P. O. Lowdin and B. Pullman, ed.), Academic Press, New York, 1964, p. 281.

[10] R. Hoffmann, *Tetrahedron*, **22**, 521 (1966).

[11] B. Pullman and G. Berthier, *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 145 (1949).

[12] E. R. H. Jones, H. H. Lee and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3483.

## III. GRAPHS OF ORDER 3

1. *The graphite network* (**4**) deduced by Bernal, [24] shown in figure 1, is the only possible planar array of regular polygons with vertex figure (order of the graph) equal to three.

Just as a straight line and a plane can be considered as a circle and a sphere, respectively, with an infinite radius, the planar polygonal networks can be visualised as polyhedra with a curvature radius equal to infinity, and with solid angles in each vertex of $2\pi$ sterradians.

---

[13] V. V. Korshak, V. I. Kasatochkin ,A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev and K. Usenbaev, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **136**, 1342 (1961).

[14] Yu. P. Kudryavtsev, A. M. Sladkov, Yu. G. Aseev, Yu. N. Nedoshivin, V. I. Kasatochkin and V. V. Korshak, *ibid.*, **158**, 389 (1964).

[15] F. H. Winslow, W. O. Baker and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4751 (1955); "Proceedings of the 1st and 2nd Conferences on Carbon," Univ. of Buffalo, New York, 1959, p. 93.

[16] V. I. Kasatochkin and G. B. Finkelstein, *Khim. Pererabotka Topliv Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1965**, 264, through *Chem. Abstr.*, **64**, 79 (1966).

[17] V. I. Kasatochkin, A. M. Sladkov, Yu. G. Aseev, Yu. P. Kudryavtsev, O. I. Egorova and V. V. Korshak, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **153**, 346 (1963).

[18] I. B. Rabinovich, B. V. Lebedev, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, L. Ya. Martynenko and V. V. Korshak, *ibid.*, **168**, 599 (1966).

[19] V. S. Mylnikov, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, L. K. Luneva, V. V. Korshak and A. N. Terenin, *ibid.*, **144**, 840 (1962).

[20] V. V. Korshak and E. S. Krongauz, *Uspekhi Khim.*, **33**, 1409 (1964).

[21] V. V. Korshak, A. M. Sladkov and Yu. P. Kudryavtsev, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **144**, 115 (1962); *Vysokomol soed.*, **2**, 1824 (1960); V. P. Nepochatykh, A. M. Sladkov and V. V. Korshak, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **175**, 602 (1967); V. I. Kasatochkin, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, Z. S. Smutkina, T. M. Khrenkova and V. V. Korshak, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. khim., 1963, 1766.*

[22] V. I. Kasatochkin, I. O. Egorova and Yu. G. Aseev, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **151**, 125 (1963).

[23] A. W. Johnson, *Endeavour*, **24**, 126 (1965); E. R. H. Jones, *Chem. Brit.*, **2**, 6 (1966); *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 199; N. A Sörensen, *ibid.*, **1961**, 98; G. Eglinton and W. Mcrae, in "Advances in Organic Chemistry. Methods and Results" (R. A. Raphael, E. C. Taylor and H. Wynberg, ed.) Interscience, New York, 1963, vol. 4, p. 225; F. Bohlmann, H. Bornowski and C. Arndt, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **4**, 138 (1962); J. D. Bu' Lock, *Quart. Rev.*, **10**, 371 (1956); J. D. Bu'Lock, in "Progress in Organic Chemistry" (J. W. Cook and W. Carruthers, ed.), Butterworths, London, 1964, vol. 6, p. 86. B. C. L. Weedon, *ibid.*, vol. 1 (J. W. Cook, ed.) 1952, pp. 134, 140.

[24]. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc.*, **A 106**, 749 (1924).

Each vertex of the graphite network is common to three regular hexagons, therefore by making use of the Schläfli symbols [25] for polyhedra, this network can be denoted by {6,3}. The unit cell contains two carbon atoms.* There is no steric strain in the lattice because the $sp^2$-hybridized sigma bonds are oriented 120° relatively to one another, exactly matching the polygonal angles. The resonance energy $E_{\mathrm{I}}^{\mathrm{res}}$ of graphite was estimated by various authors. [26-35] Barriol and Metzger [33-35] applied the molecular orbital theory to a finite [34] or infinite [33] bidimensional "mole-

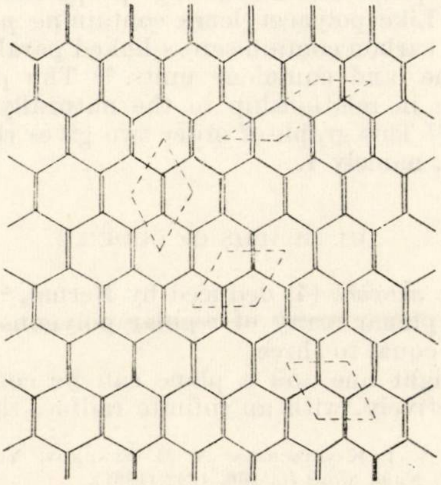


Fig. 1. — The graphite network **4** with four possible unit cells.

---

* If $N_i$ is the number of points inside the unit cell, $N_e$ on the edges, $N_v$ in the vertices and $N_f$ on the faces, the number $N$ of the points in the unit cell is for planar graphs $N = 1/4\ (4N_i + 2N_e + N_v)$, and for tridimensional lattices $N = 1/8\ (8N_1 + 4N_e + 2N_e + N_v)$.

[25] H. S. M. Coxeter, "Regular Polytopes", Methuen, London, 1954, pp. 58, 68.

[26] P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947).

[27] C. A. Coulson, *Nature*, 159, 265 (1947); *Proc. Phys. Soc.*, **A 60**, 257 (1948); C. A. Coulson and G. S. Rushbrooke, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **44**, 272 (1948); *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **63**, 350 (1948); M. Bradburn, C. A. Coulson and G. S. Rushbrooke, *ibid.*, **62**, 336 (1947); C. A. Coulson, L. J. Schaad and L. Burnelle, "Proc. 3rd Conference on Carbon", Pergamon Press, London, 1959, p.27.

[28] E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 921 (1954); R. Pauncz, *Acta Phys. Hung.*, **6**, 15 (1956).

[29] F. J. Corbato, "Proc. 3rd Conference on Carbon", Pergamon Press, London, 1959, p. 173.

[30] B. Pullman, *ibid.*, p. 3.

[31] T. E. Peacock, *J. Chim. phys.*, **57**, 844 (1960); T. E. Peacock and R. Mc Weeny, *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 384 (1959).

[32] J. M. André, L. Gouverneur and G. Leroy, *Internat. J. Quantum Chem.*, **1**, 427, 451 (1967).

[33] J. Barriol and J. Metzger, *J. Chim. phys.*, **47**, 432 (1950).

[34] Idem, *ibid.*, **57**, 848 (1960).

[35] J. Barriol, *ibid.*, **57**, 837 (1960).

cule" of graphite using Born's cyclic conditions. An iterative procedure afforded $E_1 = 0.383\ \beta$ (cf. Table 1).

This network gives rise to a hexagonal form of graphite ("abab" stacking) and a metastable rhombohedral form ("abcabc" stacking).[36, 37] By tilting some of the hexagons with 60°, a different, zeolite-like lattice may be formed which may[38] play some part in defect graphite lattices.

*Table 1*

**Resonance energies (in beta units) of planar carbon networks per C – C bond**

| $n$ | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 12 | 24 | $\infty a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_1^{\mathrm{res}}\{6,3\}^b$ | 0.3333 | .3254 | .3923 | .3753 | .3833 | .3821 | .3831 | .383 |
| $E_2^{\mathrm{res}}\left\{\begin{matrix}4\\8\end{matrix},3\right\}$ | −0.3333 | .2879 | .0737 | .2181 | .2436 | .2721 | .2807 | .281 |
| $E_3^{\mathrm{res}}\left\{\begin{matrix}5\\7\end{matrix},3\right\}$ | 0.2904 | .3835 | .3097 | .3145 | .3070 | .3040 | — | .304 |

*a* Extrapolated value; *b* After ref. 33

2. *Semiregular planar networks.* A. *Semiregular planar networks containing dodecagons.* When more than one kind of regular polygon is permitted to map a plane, in analogy to the thirteen Archimedean semiregular polyhedra, there are several semiregular planar networks; two of them contain dodecagons. The condition for a cubic graph (3-connected plane net) composed of several kinds of polygons is[39]:

$$\sum k p_k = 6 \tag{1}$$

where $p_k$ is the fraction of the total number of polygons which are $k$-gons. The following solutions satisfy this condition: two dodecagons and one triangle at each vertex (**5**), $p_{12} = 1/3$, $p_3 = 2/3$ (fig. 2); one dodecahedron, one hexagon and one triangle at each vertex (**6**), $p_{12} = 1/6$, $p_6 = 1/3$, $p_4 = 1/2$ (fig. 3). The former network (**5**) can be denoted by $\left\{\begin{matrix}3\\12^2\end{matrix}, 3\right\}$ and has six carbon atoms in the unit cell, the latter (**6**) can be denoted by $\left\{\begin{matrix}4\\6\\12\end{matrix}, 3\right\}$ and has twelve carbon atoms in the unit cell. Both networks have appreciable steric strain, 2 × 30° for one carbon atom of the former network and 1 × 30° for the latter (fig. 4). For this reason, and because

---

[36] A. R. Ubbeholde and F. A. Lewis, "Graphite and Its Crystal Compounds", Clarendon Press, Oxford, 1960; A. R. Ubbeholde, "Proc. 3rd Conference on Carbon", Pergamon Press, London, 1959, p. 63.

[37] P. A. H. Tee and B. L. Tonge, *J. Chem. Educ.*, **40**, 117 (1963).

[38] J. Gibson, M. Holohan and H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 458; H. L. Riley, *J. Chem. phys.*, **47**, 565 (1950); *Quart. Rev.* **1**, 59 (1947); *Science Progress*, **35**, 590 (1947).

[39] A. F. Wells, The "Third Dimension in Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1956, pp. 17–27, 44–61.

the packing density for a given bond length is low, these lattices will not be discussed more minutely.

B. *Semiregular planar network composed of octogons and squares.* When two octogons and one square meet at each vertex, the above condition (1) is fulfilled with $p_8 = 1/2$, $p_4 = 1/2$ and the lattice **7**, denoted by $\left\{\begin{matrix}4\\8^2\end{matrix}, 3\right\}$, presented in fig. 5 is obtained. The unit cell contains four carbon atom (fig. 4). Following Barriol and Metzger [33] we shall calculate the resonance energy $E_2^{\mathrm{res}}$ of this infinite network.

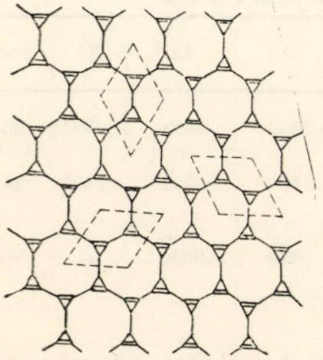


Fig. 2. — Planar network **5** with three possible unit cells.

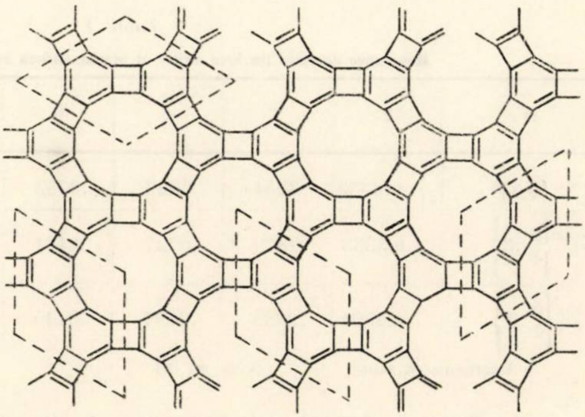


Fig. 3. — Planar network **6** with four possible unit cells.

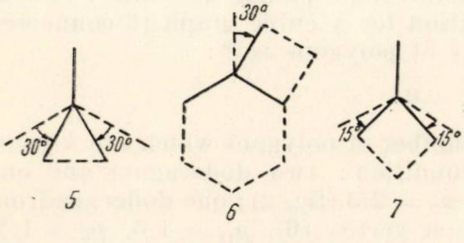
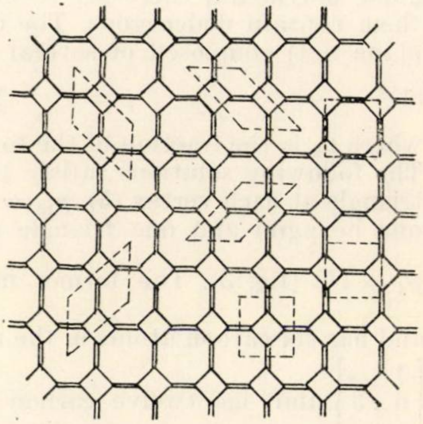


Fig. 4. — Steric strain angles in networks **5**—**7**.

Fig. 5. — Planar network **7** with seven possible → unit cells.



The method of molecular orbitals was applied in its simplest form, by taking explicitly into account only $2p\pi$ electrons (one for each carbon atom). The unit cell and the nearest neighbours of the points $A$, $B$, $C$, and $D$ within it are represented in figure 6. Every unit cell is characterized by two indices of the row and column, $m$ and $p$, ranging from 0 to $n - 1$.

The wave function $\Psi$ of the infinite planar network is constituted by linear combinations of atomic orbitals $\varphi\,(x, y, z)$

$$\Psi = \sum_{m,p} (a_{m,p}\,\varphi^A_{m,p} + b_{m,p}\,\varphi^B_{m,p} + c_{m,p}\,\varphi^C_{m,p} + d_{m,p}\,\varphi^D_{m,p}) \tag{2}$$

This wave function is found by making use of Born's cyclic conditions, leading to the following values of the coefficients :

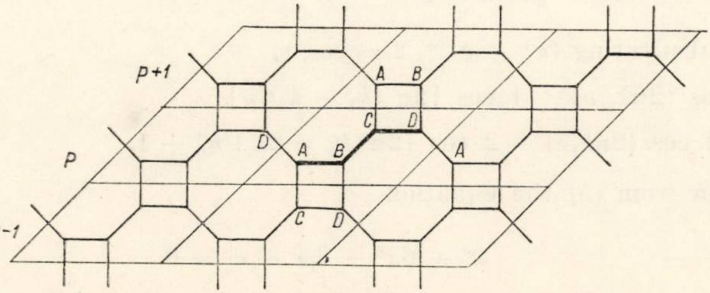


Fig. 6. – Unit cell of network **7**.

$$a_{m,p} = a\cdot\exp\,[2\pi i\ (k_1\,m + k_2\,p)/n]$$

$$b_{m,p} = b\cdot\exp\,[2\pi i\ (k_1\,m + k_2 p)/n]$$

$$c_{m,p} = c\cdot\exp\,[2\pi i\ (k_1\,m + k_2 p)/n]$$

$$d_{m,p} = d\cdot\exp\,[2\pi i\ (k_1\,m + k_2 p)/n]$$

where $n$ is a positive integer, $k_1$ and $k_2$ are two numbers from the series $0, 1, 2, \ldots, n-1$.

The total wave function can then be written

$$\Psi_{k_1 k_2} = \sum_{m,p} (a\,\varphi^A_{m,p} + b\varphi^B_{m,p} + c\varphi^C_{m,p} + d\varphi^D_{m,p})\cdot\exp\,[2\pi i\,(k_1 m + k_2 p)/n] \tag{2'}$$

The normalization condition is :

$$\int \Psi_{k_1,k_2}\,\Psi^*_{k_1,k_2}\ \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = n^2\,(|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2) = 1 \tag{3}$$

The wave functions of the network are determined by writing that $\Psi_{k_1,k_2}$ verifies Schrödinger's equation.

We use a Hamilton of the form

$$H = \sum_{m,p} (H^A_{m,p} + H^B_{m,p} + H^C_{m,p} + H^D_{m,p}) \tag{4}$$

With $x = (\alpha - E_{k_1,k_2})/\beta$ we obtain the following secular equation :

$$
(5) \qquad \begin{vmatrix} x & 1 & \exp\,(-2\pi i k_2/n) & \exp\,(-2\pi i k_1/n) \\ 1 & x & 1 & \exp\,(-2\pi i k_2/n) \\ \exp\,(2\pi i k_2/n) & 1 & x & 1 \\ \exp\,(2\pi i k_1/n) & \exp\,(2\pi i k_2/n) & 1 & x \end{vmatrix} = 0
$$

or, by substituting $(e^{ix} - e^{-ix})/2 = \cos x$,

$c_1 = 4 \cos\,(2\pi k_2/n) + 4 \cos\,[2\pi\,(k_1 - k_2)/n]$

$c_2 = -\,2 \cos\,(2\pi k_1 n) - 2 \cos\,[2\pi\,(k_1 - 2k_2)/n] + 1,$

we obtain from (5) the equation

$$
(6) \qquad x^4 - 6x^2 + c_1 x + c_2 = 0
$$

which can be solved exactly by the Descartes-Euler method. For given values of the parameters $n$, $k_1$ and $k_2$, equation (6) gives four roots $x$, or four energy levels $E_{k_1,k_2} = \alpha + \beta x$. The four $p_z$ electrons of the four atoms in the unit cell will therefore fill, in the ground state, the two lower levels.

Numerical calculations were effected by the electronic computer CET-501 made in the Bucharest Institute of Atomic Physics for 7 values of parameter $n$ (Tab. 1). The computed values for $\sum_{i=1}^{n-1} s_1 x_1$, where $s_i = 0$ or 2 eletrons on the level considered, gives the total energy of the infinite network

$$
\sum E_{k_1,k_2} = 4n^2\alpha + \beta \sum s_i\, x_i
$$

This energy refers to $n^2$ unit cells containing $4n^2$ atoms and $4n^2 . 3/2 = 6n^2$ bonds. Therefore the resonance energy for one C — C bond is $E_2^{res} = (4n^2\alpha + \beta \sum s_i x_i - 4n^2\alpha - 4n^2\beta)/6n^2$

$$
E_2^{res} = [(\sum s_i\, x_i/4n^2) - 1]\ 2\beta/3
$$

The convergence of $E_2^{res}$ values (Tab. 1) is slower than for graphite ($E_1^{res}$), but the last two figures for $n = 12$ and 24 differ by only 3%, so that an extrapolated value for $n = \infty$, $E_2^{res}/\beta = 0.281 \pm 0.005$ can be confidently obtained, or with $\beta = -\,16$ kcal/mole, $E_2^{res} = -\,4.49$ kcal/mole.

The steric strain $E_2^{st}$ of this network can be calculated from the bending force constant of saturated or unsaturated C—C—C bonds, $k = 8 \times 10^{-12}$ erg/radian $^2$ (ref. [40, 41]). Converting the angles from radians into degrees, the equation $E^{st} = 1/2\,k.\ \ \Delta\theta^2$ gives $E^{st} = 17.5\ \ \Delta\theta^2$

---

[40] S. Kaarsemaker and J. Coops, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 261 (1952).

[41] J. D. Dunitz and V. Schomaker, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1703 (1952).

cal/mole. This relationship *, [43−45] is quantitatively correct for angles O smaller than 30°, but it allows qualitative estimations also for larger $\Delta\theta$ values. For the present value $\Delta\theta = 120-90 = 30°$, the strain energy for one bond is $2.175.30^2/(3.1000) = 10$ kcal/mole.

The total energy of the network (7) is therefore positive, $E_2 = E_2^{\mathrm{res}} + E_2^{\mathrm{st}} = 5.5$ kcal/mole. In the same scale, graphite has a total energy, $E_1 = -6.13$ kcal/mole (its steric strain energy $E_1^{\mathrm{st}} = 0$).

3. *Irregular periodic planar networks consisting of pentagons and heptagons.* Condition (1) cannot be fulfilled in this case. There are two possible irregular networks, consisting in irregular pentagons and heptagons (with equal sides but unequal angles), shown in figures 7 and 8. The unit cell of the former network (**8**) contains three adjacent pentagons and twelve points : one point common to three pentagons, two points common to three heptagons, six points common to two heptagons and one pentagon, and three points common to two pentagons and one heptagon. In the unit cell of the latter network (**9**) there are only two adjacent pentagons and eight points : two points common to two pentagons and one heptagon, and six (4+2) points common to two heptagons and one pentagon. Since the latter network is less irregular and simpler than the former, we carried out a similar calculation of the resonance energy $E_3^{\mathrm{res}}$ of the latter network (**9**). Figure 9 presents the notation of the 8 points and the nearest neighbours (the only ones giving non-zero resonance integrals). An exactly similar procedure for (**9**) as for (**7**) afforded a secular determinant of order eight which was solved for six values of the parameter $n$; the computer was programmed by using the method of iterated bisection. [46] Results are presented in Table 1. The convergence of $E_3^{\mathrm{res}}$ values is satisfactory (the last two values for $n = 8$ and 12 differ by 1%). With the extrapolated value $E_3^{\mathrm{res}}/\beta = 0.304 \pm 0.05$, and with $\beta = -16$ kcal/mole, we obtain $E_3^{\mathrm{res}} = -4.86$ kcal/mole.

In order to evaluate the strain energy, the geometry of the network must be known. Between the extremes in which angles $\alpha$ or $\varepsilon$ are equal to 180° (fig. 10) **, this network can assume various less strained geometries. The following relationships hold between the various angles, in the assumption that all bonds have equal lengths :

$$\sin \beta/2 = 0.5 + \cos \alpha/2 ; \quad \sin (\delta + \alpha/2) = \sin \alpha/2 - \cos \beta/2 - 0.5 ;$$

$$2\gamma = \pi + \alpha - \beta ; \; 2\varepsilon = 3\pi - \alpha + \beta - 2\delta ; \; \zeta = \pi - \beta/2 ; \; \eta = \pi - \alpha/2.$$

By varying the angle $\alpha$ between 180° and 122°, the angle $\varepsilon$ increases from 98.5° to 180°, $\beta$ from 60° to 158°, and $\eta$ from 90° to 119°; angle $\zeta$

---

* The results $E^{\mathrm{st}}$ must be rounded off to one or two significant figures as in the starting relationship. [42]

[42] P. D. Barlett and M. R. Rice, *J. Org. Chem.*, **28**, 3351 (1963).

[43] F. H. Westheimer, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, p. 533 ; E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience, New York, 1965, p. 448.

[44] J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961).

[45] C. S. Beckett, K. S. Pitzer and R. Spitzer, *ibid.*, **69**, 2483 (1947).

[46] S. Gorn, *Comm. Assoc. Computer Machines*, **3**, 174 (1960).

** Angles $\alpha$ or $\beta$ must not be mistaken for Coulomb or resonance integrals.

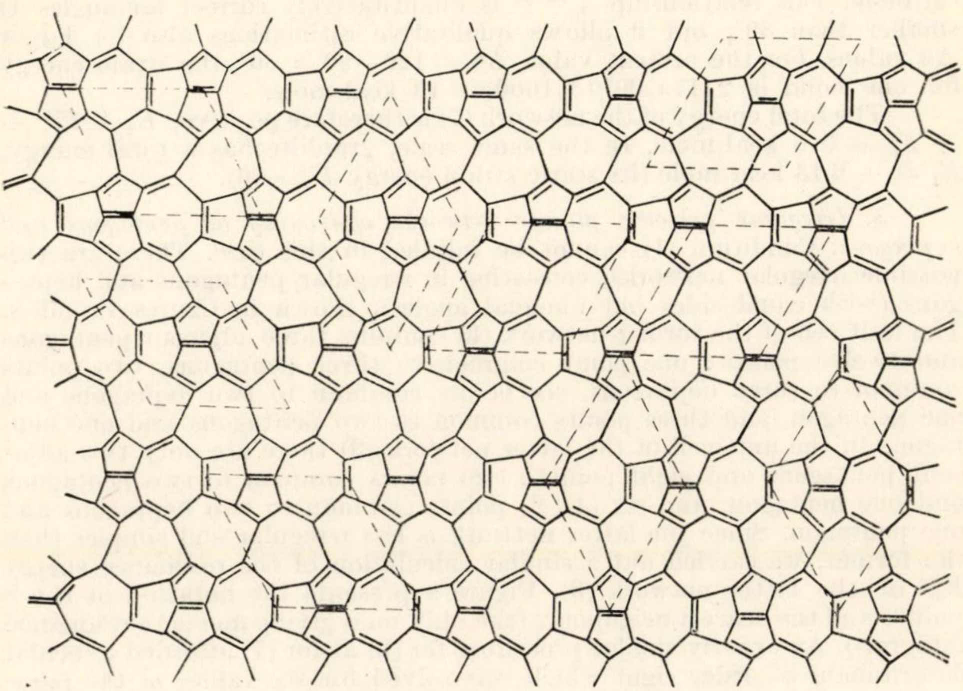


Fig. 7. — Planar network **8** with nine possible unit cells.

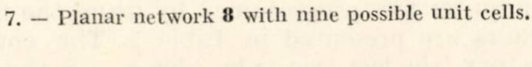


Fig. 8. — Planar network **9** with six possible unit cells.

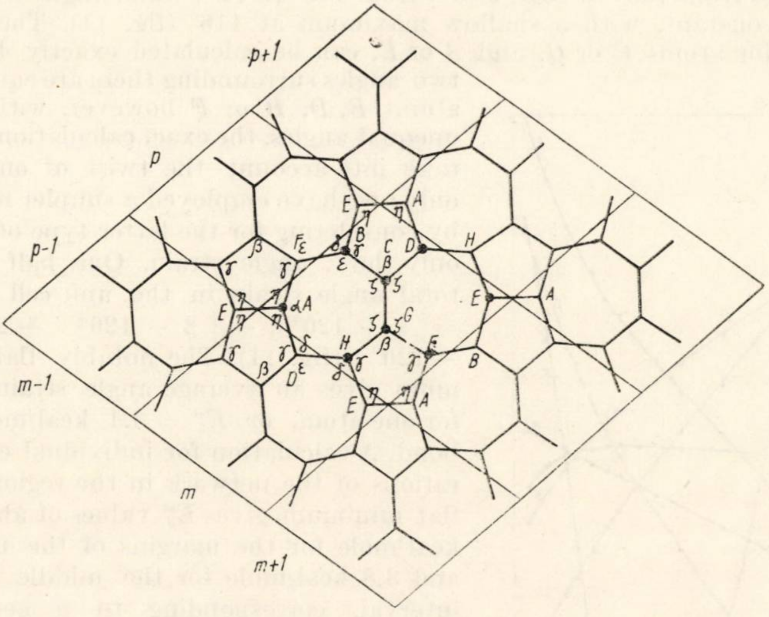
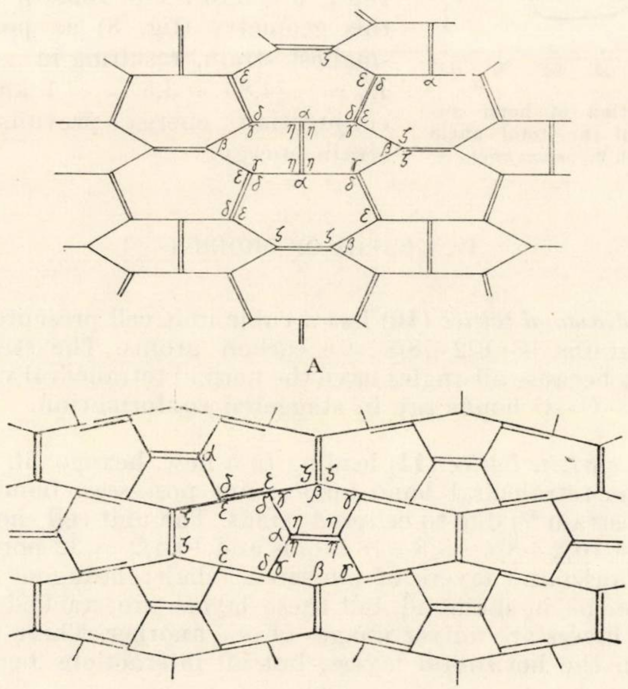

p+1
p
p-1
m-1
m
m+1
A
B
C
D
E
F
G
H
α
β
γ
δ
ε
ζ
η

Fig. 9. – Unit cell of network **9**.



A

B

Fig. 10. – Two extreme forms of network **9** : A, $\alpha = 180°$ ; B, $\varepsilon = 180°$.

decreases from 150° to 101°, and $\gamma$ from 150° to 72°; while angle $\delta$ is practically constant, with a shallow maximum at 116° (fig. 11). The strain energy for atoms $C$ or $G$, and $A$ or $E$, can be calculated exactly because two angles surrounding them are equal. For atoms $B$, $D$, $H$ or $F$ however, with three unequal angles, the exact calculation should take into account the twist of one bond only; we have employed a simpler method, by considering for the latter type of atoms only the $\varepsilon$ angle strain. One half of the total angle strain in the unit cell is $\sigma = |\alpha - 120°| + |\beta - 120°| + 2|\varepsilon - 120°|$ (fig. 11). The notably flat minimum gives an average angle strain of 17° for one atom, or $E_3^{st} = 3.4$ kcal/mole per bond. A calculation for individual configurations of the network in the region of the flat minimum gives $E_3^{st}$ values of about 4.5 kcal/mole for the margins of the interval and 3.8 kcal/mole for the middle of the interval, corresponding to a geometry with regular pentagons ($\alpha = 144°$, $\beta = 108°$, $\delta = 116°$, $\varepsilon = 136.5°$). We consider this geometry (fig. 8) as possessing the smallest strain, resulting in a total energy $E_3 = -4.86 + 3.8 = -1$ kcal/mole; the conjugation energy prevails over the strain energy.

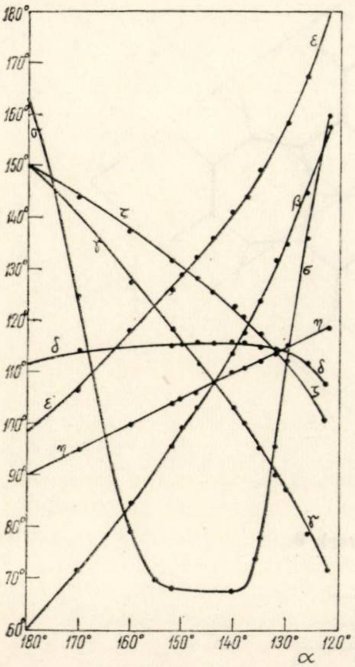


Fig. 11. — Variation of bond angles $\beta - \eta$ and of the total angle strain $\sigma$ in network **9**, *versus* angle $\alpha$.

## IV. GRAPHS OF ORDER 4

1. *The diamond lattice* (**10**) has a cubic unit cell presented in figure 12 which contains $4 + 6/2 + 8/8 = 8$ carbon atoms. The steric strain is equal to zero, because all angles have the normal tetrahedral value 109.47°, and all C—C—C—C bonds are in staggered conformation.

2. *The wurtzite lattice* (**11**) leading to a new, hexagonal, form of diamond also has tetrahedral bond angles, but possesses bond opposition strain (Pitzer strain [47]) due to eclipsed bonds. The unit cell shown in figure 13 contains $8 + 10/2 + 8/4 + 8/8 = 16$ atoms and $16.4/2 = 32$ bonds. It is apparent that horizontal layers of puckered (chair) hexagons are present in this lattice, as in diamond, but these layers are stacked differently: neighbouring layers are mirror images of one another. There are no eclipsations within the horizontal layers, but all interactions between neigh-

---

[47] W. von E. Doering and M. Farber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1514 (1949).

bouring layers lead to eclipsed bonds. The diamond lattice (**10**) and lattice (**11**) are thus analogous to the hexagonal and rhomboidal stackings of graphite. From the four bonds surrounding any carbon atom in lattice (**11**) there are three bonds in eclipsed conformation therefore per bond the average conformational strain is 0.75 times the Pitzer strain energy of an eclipsed C—C—C—C bond sequence.

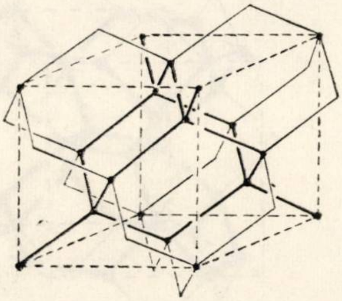


Fig. 12. — Unit cell of the cubic diamond lattice **10**.

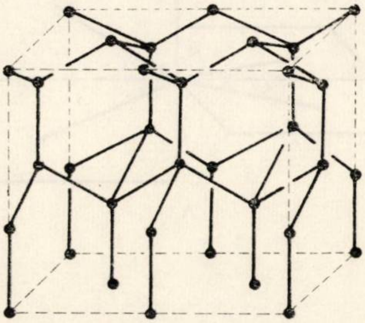


Fig. 13. — Unit cell of the hexagonal diamond lattice **11**.

While it is difficult to estimate numerically this value because in the present case there are no hydrogen atoms as in ethane (rotation barrier 2.8 kcal/mole [48]) or in n-butane, [49] the bond opposition strain of pure C—C bonds [50] amounts probably to about 2 kcal/mole.

3. *The truncated octahedral lattice* (**12**) has not been discussed so far in connection with carbon. If two opposite tetrahedral angles around a carbon atom are contracted to $\alpha$, the remaining four angles become $\beta$, and the following relationships [44] exist between $\alpha$ and $\beta$ : (Fig. 14 A)
$2 \cos \beta + \cos \alpha + 1 = 0$, or $\sqrt{2} \cos \beta/2 = \sin \alpha/2$, or $\cos \beta = - \cos^2 \alpha/2$. When $\alpha$ increases from 0 to 90 to 109.°5 to 180°, $\beta$ decreases from 180° to 120° to 109.°5 to 90°, respectively. With $\alpha = 90°$, $\beta = 120°$, a regular lattice consisting of truncated octahedra is obtained. [51] Two possible unit cells of this lattice are presented in figure 15. They contain $24/2 = 4 + 8/2 + 16/4 = 12$ points.

Ingold and Thorpe [51, 52] explained the favourable effect of the *gem* — dimethyl groups on small-ring closures by the spreading of the valency angle opposite (like the two opposite $\beta$ angles in fig. 14 A) to a contracted angle. This hypothesis in borne out by experimental facts. [53] This means

---

[48] M. Hanack, "Conformational Theory", Academic Press, New York, 1965, p. 31; K. S. Pitzer, *Science*, **101**, 672 (1945).

[49] R. B. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2118 (1952); K. Ito, *ibid.*, **75**, 2430 (1953); W. G. Dauben and K. S. Pitzer, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, p. 7.

[50] E. B. Wilson. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **43**, 816 (1957).

[51] Andreini, *Memorie della Soc. ital. delle Sci.*, [3] **14**, 75 (1905).

[52] R. M. Beesley, C. K. Ingold and J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **107**, 1080 (1915); C. K. Ingold, *ibid.*, **119**, 305 (1921); C. K. Ingold and J. F. Thorpe, *ibid.*, **1928**, 1318; E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon compounds", McGraw-Hill, New York, 1962, pp. 117, 197.

[53] S. Searles, E. F. Lutz and M. Tamres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2932 (1960); P. von R. Schleyer, *ibid.*, **83**, 1368 (1961).

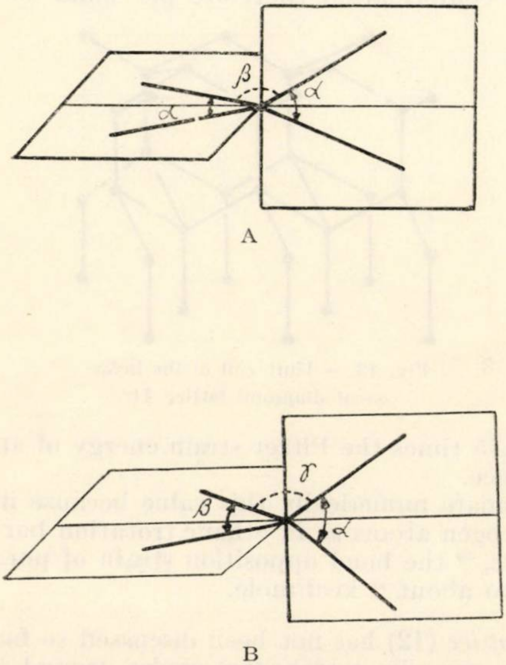


Fig. 14. — Angles around a carbon arom with (A) two opposite equal angles α, or (B) two opposite unequal angles, α and β.

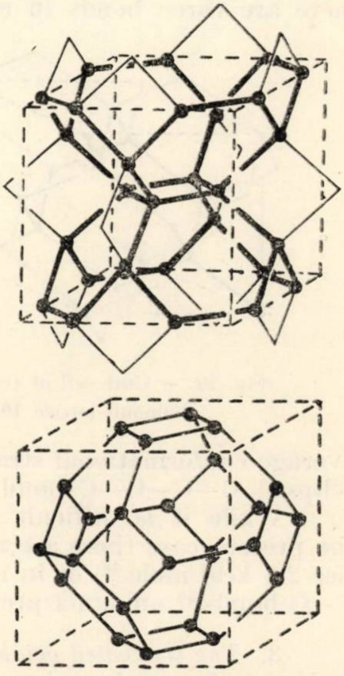


Fig. 15. — Two possible unit cells of the truncated octahedral lattice **12**.

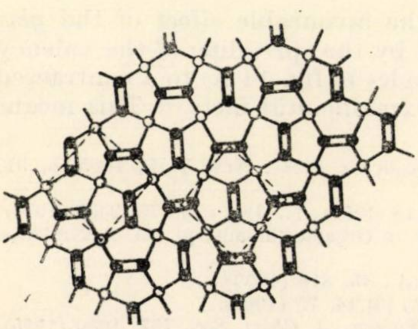


Fig. 16. — Lattice **13**.

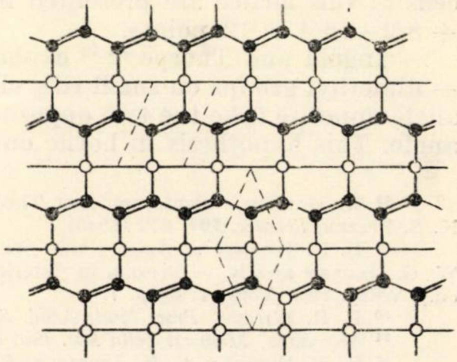


Fig. 17. — Lattice **14**.

that when both opposite $\beta$ angles contact, the strain should be greater than twice that calculated for one $\beta$ angle. Therefore the steric strain is in this case greater than $2.0{,}0175\ (108.5-90)^2 = 12$ kcal/mole per carbon atom or 6 kcal/mole per bond.

4. *Other lattices.* When two opposite unequal angles $\alpha$ and $\beta$ are in perpendicular planes and have the same bisector, (Fig. 14 B) the four remaining angles $\gamma$ are given by [44]:

$\cos\gamma + \cos\alpha/2 . \cos\beta/2 = 0$. Besides the solutions discussed above ($\alpha = \beta = \gamma = 109°.5$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$), there are other solutions, e.g. $\alpha = 109.5°$, $\beta = 60°$, $\gamma = 120°$, but they give rise to less regular lattices which will not be discussed in more detail.

Theoretically, carbon could also form lattices in which some carbon atoms have $sp^2$-hybridization and other carbon atoms possess $sp^3$-hybridization. This corresponds to an irregular graph, in which some points have order 3 and other points order 4. Examples are lattices **13** (fig. 16) and **14** (fig. 17) consisting of cyclopentene rings. The strain at the four — bonded carbon atoms is appreciable because the four bonds are quasiplanar. Because of this strain, no detailed calculations have been carried out.

## V. FINITE AND INFINITE PORTIONS OF THE PREVIOUS LATTICES

The carbon skeleton of any benzenoid condensed polycyclic hydrocarbon is a finite portion of the graphite network (**3**). Topological rules for finding the numbers of valence-bond structures [54] and graph-theoretical considerations of these systems [1] were described. The most stable configurations of conjugated non-cyclic or macrocyclic polyenes are apparently also superimposable on the graphite network (**3**).

Analogously non-benzenoid non-alternant aromatic or pseudoaromatic compounds with 5- and 7- membered rings (pentalene, azulene, heptalene, etc.) are finite portions of the networks **8** and **9** described in section III.3. Theoretical calculations of the resonance energies of such systems were summarized by Zahradník [55] and others, [56] and remarkable preparative advances were achieved by Hafner. [57]

Very few of the possible non-benzenoid pseudoaromatic or aromatic compounds [58] superimposable on the network **7** described in section III 2B are known. The resonance and steric energy difference in going from the puckered to the planar form of cyclooctatetraene was measured experimentally by Anet[59] and found to be c. 20 kcal/mole. Calculations for the condensed systems fulfilling the Hückel rule for aromaticity and consisting of two condensed cyclooctatetraene systems ([6.60] bicyclotetradecaheptaene)[60] or a cyclooctatetraene and a cyclobutadiene system ([6.2.0]-bicyclodecapentaene)[58] were published.

---

[54] M. Gordon and W. H. T. Davison, *J. Chem. Phys.*, **20**, 428 (1952).

[55] R. Zahradník, *Angew. Chem.*, **77**, 1097 (1965).

[56] T. Nakajima, in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" (P. O. Lowdin and B. Pullman, ed.), Academic Press, New York, 1964, p. 451 ; A. Tulg and Ph. François, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 249 (1967).

[57] K. Hafner, *Angev. Chem.*, **75**, 1041 (1963).

[58] A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965).

An infinite portion of the same network **7** composed of 8-and 4-membered rings was considered by Platt[61] as a twinning plane in graphite.

Soon after Mohr's suggestion[62] that systems containing chair forms of cyclohexane are to be found on the diamond lattice (**10**), various such systems were prepared : decalins, adamantane, di- and triamantanes, etc. Being the most stable from all possible isomers because of the lack of any angle or bond opposition strain, such systems are the end products of multiple 1,2-shifts[63] catalysed by aluminium chloride. This fact was ingeniously exploited for preparative purposes by Schleyer.[64]

Chains[65] and rings[66] superimposable on the diamond lattice (**10**) are also the energetically most stable conformations of these systems; computer calculations of the various possibilities for finite numbers of carbon atoms gave results in good agreement with experimental data.

Several spiro compounds containing strings of four-membered rings, whose skeleton is contained in lattice **12**, analyzed in section IV.3, were prepared by Buchta and coworkers.[67] The stability of these compounds does not appear to be very low, therefore the steric strain is not very high.

## VI. CONCLUSIONS

The enthalphy difference between graphite and diamond, 0.45 kcal/mole,[68] allows a comparison between the energies per carbon atom for the forms of elementary carbon discussed above. In the order of increasing energy per carbon atom (indicated in brackets, in kcal/mole), these forms give rise to the following sequence of lattices : graphite, **4** (0)* ; cubic diamond, **10** (0.5) ; hexagonal diamond **11** (3) ; **9** (7.5) ; **12** (12) ; **7** (17). Network **8** probably comes close to **12**, network **6** has a higher energy than 20 kcal/mole, and **5** still higher. Networks **13** and **14** are also expected to have energies around 20 kcal/mole.

* The hexagonal and rhombohedral forms of graphite, differing only in the packing of the planar layers, and differing therefore only by non-bonding Van der Waals interactions, are here considered together because the energy difference is very small.

[59] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn and J. Y. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3576 (1964) ; F. A. L. Anet, *ibid.*, **84**, 671 (1962).

[60] N. L. Allinger, *Tetrahedron*, **23**, 1569 (1967).

[61] J. R. Platt, *Z. Kristallogr.*, **109**, 226 (1957).

[62] E. Mohr, *J. prakt. Chem.*, **98**, 315 (1918) ; **103**, 316 (1921).

[63] A. T. Balaban, D. Fărcaşiu and R. Bănică, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1205 (1966).

[64] P. von R. Schleyer and E. Wiskott, *Tetrahedron, Letters*, **1967**, 2845 ; R. C. Fort Jr. and P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **64**, 277 (1964) ; M. Nomura, P. von R. Schleyer and A. A. Arz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3657 (1967).

[65] R. P. Smith, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1463 (1963) ; **40**, 2693 (1964) ; **42**, 1162 (1965).

[66] M. Saunders, *Tetrahedron*, **23**, 2105 (1967).

[67] E. Buchta and K. Geibel, *Liebigs Ann. Chem.*, **648**, 36 (1961).

[68] E. J. Prosen and F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **3**, 439, 447 (1944).

There are no experimental data for the heat of combustion of polyyne carbon. However, judging from the higher average enthalpy of several samples of polyyne carbon in the range 75—298° K than of graphite, [18] and from theoretical calculations, [10] polyyne carbon (**1**) has a higher energy than graphite or diamond. There is, however, no "inherent" high energy content of $C \equiv C$ triple bonds, [69, 70] and it will be interesting to supplement these rough calculations by more accurate theoretical and/or experimental data.

Very recently the hexagonal form of diamond (**11**) which had been advocated earlier [71] was reported by Bundy and Kasper. [72] It was obtained under a pressure of c. 130,000 atm and at temperatures greater than 1000°, in conditions similar to those employed for obtaining synthetical diamonds. [73]

In conclusion, the present paper brings theoretical evidence that more than three forms of carbon are possible, at least as local zones of defect graphite or diamond lattices, in disagreement with previously expressed opinions. [4] Some of these newly discussed lattices, e.g. the planar networks **7** and **9** are also interesting because they represent limiting cases of condensed non-benzenoid aromatic hydrocarbons, while the tridimensional lattice **12** is a limiting case of spiranic cycloalkanes with four-membered rings.

*Acknowledgements.* Helpful discussions with Dr. Zeno Simon and Mr. N. Ionescu Pallas are gratefully acknowledged.

---

[69] J. GOUBEAU, *Angew. Chem.*, **69**, 77 (1957); **78**, 565 (1966).

[70] A. T. BALABAN, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1960**, 2260.

[71] S. ERGUN and E. ALEXANDER, *Nature*, **195**, 765 (1962).

[72] F. P. BUNDY and. J. S. KASPER, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3437 (1967).

[73] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG and R. H. WENTORF Jr., Nature, 176, 51 (1955); F. P. BUNDY, *J. Chem. Phys.*, **38**, 631 (1963); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **105**, 953 (1964); F. P. BUNDY, H. P. BOVENKERK, H. M. STRONG and R. H. WENTORF Jr., *ibid.*, **35**, 383 (1961); H. T. HALL, "Proc. 3rd Conf. on Carbon", Pergamon Press, London, 1959, p. 75.

There are no experimental data for the heat of combustion of polyyne carbon. However, judging from the higher [illegible] of several samples of polyyne carbon in the range [illegible] and from theoretical calculations, polyyne carbon (4) has a higher energy than graphite or diamond. There is, however, no [illegible] with energy content of E = H triple bonds, [illegible] and it will be interesting to supplement these rough calculations by more accurate theoretical and experimental data.

Very recently, the hexagonal form of diamond (H) which had been advocated earlier [illegible] was reported by [illegible] and [illegible]. It was obtained under a pressure of c. [illegible] atm and at temperatures greater than 1000°, in conditions similar to those employed for obtaining artificial diamonds.

In conclusion, the present paper brings theoretical evidence that more than three forms of carbon are possible, at least as local zones of carbon graphite or diamond lattices, in disagreement with previously expressed opinions. Some of these newly discussed lattices, e.g. the planar networks 7 and 8 are also interesting because they represent limiting cases of condensed non-benzenoid aromatic hydrocarbons, while the tridimensional lattice 12 is a limiting case of spiranic cyclobutanes with four-membered rings.

Acknowledgements. Helpful discussions with Dr. Zeno Simon and Mr. N. [illegible] are gratefully acknowledged.

[illegible] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957); 78, [illegible] (1966).
[illegible] A. T. Balaban, Rev. Acad. [illegible] [illegible], 1966, [illegible]
[illegible] S. Ergun and [illegible], Nature, 195, [illegible] (1962).
[illegible] F. P. Bundy and J. S. Kasper, J. Chem. Phys., 46, [illegible] (1967).
[illegible] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf Jr., Nature, 176, 51 (1955); F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 631 (1963); Ann. N. Y. Acad. Sci., 105, [illegible] (1964).
[illegible] F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong and R. H. Wentorf Jr., [illegible], 35, [illegible] (1961);
[illegible] H. T. Hall, Proc. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon Press, London, 1958, p. 75.

## *COMPTES RENDUS*

H. B. GRAY and G. P. HAIGHT, jr., *Basic Principles of Chemistry*, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1967.

Exactly as other branches of science, chemistry was confronted in the course of its development with many turning points and new settings of the problems. But perhaps in no other science the progresses have left behind, avoiding them because of their difficulties, the basic principles on which it is founded. This is the reason for which chemistry, which has countless and spectacular applications, has up to the present a theoretical basis which if not precarious, at least insufficiently established and certainly yet far from being conclusive.

The presentation of chemistry as a scientific discipline had to suffer the most. As it does not possess, like mathematics or even physics, a rigorous axiomatic, chemistry has used for a long time purely descriptive methods, and passed only hardly to a structure common now to all sciences. Even nowadays it is not uncommon to find chemists, fortunately fewer and fewer, who do not consider as essential for their scientific formation to aquire a vast theoretical knowledge or to use deductive methods specific to any modern science.

In its deep transformation process, the traditional compartmenting of chemistry into physical, organic, inorganic, analytic, biologic, and so on, has greatly lost its meaning. Chemistry must be realigned according to the present fields of research, of which structural chemistry occupies the largest part. Unfortunately most studies on basic chemistry, even at higher levels continue, by a totally unscientific inertia, to hold on the old inadequate and artificial mentioned division.

The book of Professor Harry B. Gray and Professor Gilbert P. Haight, jr., from the Technological Institute of California and the Illinois University, is one of the most modern attempts to break this tradition. Starting from the idea that it is impossible to draw well defined boundaries between physics and chemistry, the authors tried to formulate the principles of chemistry in physical terms; such an attempt is certainly not made for the first time, but has never been conducted so consistently.

The first seven chapters deal with the general properties of matter (elements, compounds, the kinetic-molecular theory, thermodynamics, classification of elements, molecular models, chemical reactions) and may be disregarded by readers familiarized with the basic principles of chemistry.

Chapters 8—10 treat the fundamental principles of atomic structure.

Chapters 11—13, perhaps the most clearly exposed of the whole work, aproach and discuss thoroughly the chemical bond, the molecular orbitals in different types of molecules, and the structure of substances in condensed phases. Chapters 14—15 study chemical dynamics and the acid-base equilibria. Coordinative chemistry is exposed in chapter 16, and heterogenous equilibria in acqueous solutions in chapter 17, while the oxi-reduction equilibria are studied in chapter 18. The last chapter is devoted to the chemistry of non-metals (structure and reactions).

Beside the general presentation, a particular merit of the book is the structure of each chapter. Generally, the historic evolution of the problem is examined and the drawbacks met with and the manner of avoiding or solving them is put into evidence.

In this manner the critical examination is stimulated and the possibility of finding new solutions is augmented. Nearly each chapter closes with examples treated in detail.

Each chapter includes a list of references, control questions and problems the solution of which is given at the end of the book.

Worth mentioning is also the excellent graphical presentation (in two columns of which the second underlines the key-points).

Reviewer believes the book is to be warmly recommended to our readers.

*A. Bulucelea*

1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14,—; FF 69,—; DM 56,—. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; ALLEMAGNE FÉDÉRALE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-**Munksgaard, Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hammgaton 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslavenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

La REVUE ROUMAINE DE [illegible] est publiée par l'Ecole [illegible] Le prix d'un abonnement annuel est de [illegible] — Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ARGENTINE: Cartografia Sudamericana S. R. L. Alsina 500 — Buenos Aires; AUSTRALIE: Current Book Distributors [illegible] Ley Street — Sydney; ALBANIE: [illegible] — Tirana; [illegible] ALLEMAGNE: Deutscher Buch-Export und -Import, Leninstrasse 16 — 701 Leipzig; ALLEMAGNE FEDERALE: Kubon [illegible] E. Schmidt [illegible] — Wien [illegible] Wissenschaftliche [illegible] Gerold & Co. [illegible] Du Monde Entier [illegible] — Bruxelles; [illegible] de BULGARIE, Raznoiznos [illegible] — Sofia; R. P. de CHINE, Guozi Shudian, POB 88 — Peking; [illegible] — New York; CANADA, Progress Books [illegible] Toronto [illegible] — Cuba; [illegible] Libreria [illegible] DANEMARK, Ejnar Munksgaard, [illegible] Librería Herder, [illegible] Librairie [illegible] — Paris; FINLANDE [illegible] Librairie des Méridiens [illegible] Messageries de la Presse Parisienne, 111 Rue Réaumur — Paris 2; [illegible] GRANDE-BRETAGNE: Collet's Holdings Ltd. Denington [illegible] Wellingborough [illegible] — Oxford; [illegible] Holdings Ltd. [illegible] — Londres [illegible] Blackwell [illegible] Publishing House [illegible] New Delhi [illegible] Export-Import, Piazza Mazzini 3 [illegible] Libreria Commissionaria Sansoni, Via Gino Capponi 26 — Florence; [illegible] Milan; [illegible] Nauka Ltd. [illegible] — Tokyo [illegible] MAROC: Société Chérifienne de Presse [illegible] Place de Bandoeng, Casablanca [illegible] Colombo [illegible] Tanum-Cammermeyer [illegible] Oslo; PAYS-BAS: Martinus Nijhoff, Boulevard [illegible] Ars Polona, ul. Krakowskie Przedmieście 7 — Varsovie; PORTUGAL: Livraria Bertrand [illegible] — Lisbonne; SUEDE: [illegible] Fritzes [illegible] Stockholm [illegible] Gumperts A. B. Södra Hamngatan 35 — Göteborg; SUISSE: Pinkus & Cie [illegible] — Zürich; Buchhandlung [illegible] Berne; Librairie Rousseau, 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève; TUNISIE: [illegible] rue de Russie — Tunis; TURQUIE: Arka Ticaret [illegible] Librairie Hachette, 469, İstiklâl Caddesi Beyoğlu — Istanbul; TCHECOSLOVAQUIE: Artia, Ve Smečkách 30, Prague 1; U.R.S.S. Mezhdunarodnaia Kniga, Moscou — G-200; U.S.A. Dolphin Service, POB 8825, Washington [illegible] Stechert Hafner [illegible] Park Avenue South — New York [illegible] Book Service [illegible] Fifth Avenue [illegible] New York [illegible] Continental Publications, 111 South Meramec Ave — St. Louis; R. D. VIETNAM: [illegible] Ngo Nhan [illegible] Hanoi; R. S. F. de YOUGOSLAVIE: Jugoslovenska Knjiga, Terazije 27 — Belgrade; Forum, Vojvode Mišića [illegible] — Novi Sad; Prosveta, Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 MAJ 18

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, Phytochimie), I^er^ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II^e^ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III^e^ vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, Phytochimie), IV^e^ vol.

P. SPACU et collab., **Compuşii intermetalici** (Composés intermétalliques).

I. P. „Informaţia" – c. 6187

43426

Lei 12

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 3
Mars 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 13, 251–370 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest 9, Roumanie

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, N° 3 Mars 1968

Page

RODICA VÎLCU et FLORICA STANCIU, Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolytes. II. Cryoscopie différentielle des systèmes chlorure de sodium — chlorure de potassium-eau et bromure de sodium — bromure de potassium-eau . . . . . . . . . . . . . . . . . 253–264

S. STERNBERG and V. VASILESCU, Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salts mixtures : $PbCl_2-LiCl$, $PbCl_2-RbCl$, $PbCl_2-CsCl$. 265–273 ✓

D. CISMARU and STELA ZERVUDIS, Reactions in solid media. Kinetics of the formation of the mixed oxide $CoO.Al_2O_3$ from a powder mixture . 275–280 ✓

RODICA VÎLCU and C. MISDOLEA, Significant-structures theory. Thermodynamic excess functions for molten metal-metal salt systems. . . . . . 281–289

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA, Les chaleurs de mélange dans les systèmes binaires de sels fondus . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 291–295

FLORENTINA AVRAMESCU and E. J. TOMUȘ, Studies on furfural. XLIII. Heat of solution of mono- and difurfurylidene-acetone in furfural. . . . 297–302

R. RIPAN, C. MIREL and D. LUPU, Adducts of nickel-O-O-diethyldithiophosphate with N-butylamine, pyridine and piperidine . . . . . . . 303–305

C. DRĂGULESCU, I. MENESSY und MARIA PÎRLEA, Metallkomplexe der Anthranyldiessigsäure (ANDA). VII . . . . . . . . . . . . . . . . . 307–313 ✓

GR. POPA and T. NĂȘCUȚIU, Paper chromatography of inorganic substances. VII. The efficiency of benzyl alcohol solvents . . . . . . . . . . . . 315–324

D. CEAUȘESCU und M. AȘTELEANU, Mikrobestimmung der Komponenten einiger Mischdüngemittel des Typs NPK in einer Probe . . . . . . . 325–333

N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU and C. CHIRIȚĂ, New complex diphenyl-sulfonyl-hydrazide-derived compounds. . . . . . . . . . 335–346

CR. SIMIONESCU et C. UNGUREANU, Polymérisation des monomères vinyliques dans les solvants aprotiques polaires. I. Photopolymérisation de l'acrylonitrile dans le diméthylsulfoxyde à l'aide de certains colorants. . . . . 347–357

M. MARCU and M. DIMA, Coordination polymers. II. Polycoordination of isophthalic bis-thiosemicarbazone with cadmium and mercury . . . . . . 359–364 ✓

C. CRISTESCU, 6-azauracil derivatives with potential cytostatic activity. VI. An improved synthesis of 2-β-D-ribofuranosyl-as-triazine-3,5 (2H,4H) dione (6-azauridine) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 365–369

Rev. Roumaine Chim. **13**, 251–370 (1968), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

Revue Roumaine de Chimie, 13, 253–264 (1968)

# PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ÉLECTROLYTES. II

## CRYOSCOPIE DIFFÉRENTIELLE DES SYSTÈMES CHLORURE DE SODIUM – CHLORURE DE POTASSIUM-EAU ET BROMURE DE SODIUM – BROMURE DE POTASSIUM-EAU

RODICA VÎLCU et FLORICA STANCIU

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bucarest, Bul. Republicii, 13

*Reçu le 25 mai 1967*

On a déterminé, par une méthode de cryoscopie différentielle les coefficients d'activité des systèmes ternaires à anion commun : $NaCl-KCl-H_2O$ et $NaBr-KBr-H_2O$, ainsi que les mêmes grandeurs des binaires associés à ces systèmes, jusqu'à leur limite de solubilité dans l'eau. Les valeurs des coefficients d'activité des électrolytes dans le mélange ont permis de calculer des fonctions d'excès pour les systèmes ternaires dont, la comparaison avec les coefficients d'activité des électrolytes singuliers a fait ressortir, dans les systèmes ternaires, des écarts attribuables aux interactions ioniques. Les effets cryométriques ont été mesurés avec une précision de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ deg.

Les mélanges d'électrolytes en solution, surtout dans le cas des concentrations élevées, ont été moins étudiés que les solutions des électrolytes singuliers, bien que leur domaine soit particulièrement intéressant par les relations qu'ils pourraient fournir sur les interactions entre les ions de la solution. Outre l'intérêt scientifique qu'ils suscitent, beaucoup de ces mélanges présentent une importance par leurs applications : l'eau, les fluides biologiques et les ions complexes dans une solution ne représentent qu'un petit nombre des systèmes susceptibles d'être mentionnés comme exemple de mélange de plusieurs composants.

Les interactions qui régissent l'équilibre et les propriétés de transport des solutions aqueuses ioniques sont complexes, aussi l'établissement de leur fondement théorique requiert-il un grand nombre de données expérimentales. Les critères thermodynamiques les plus représentatifs pour l'examen des changements d'interaction dans les systèmes de plusieurs composants, en l'absence des réactions chimiques, par rapport aux systèmes binaires dont ils dérivent, sont les coefficients d'activité thermodynamique et les fonctions thermodynamiques d'excès.

Dans le présent travail, nous nous proposons de caractériser, de ces points de vue, les systèmes ternaires $NaCl-KCl$-eau et $NaBr-KBr$-eau.

Les études sur les coefficients d'activité dans le cas des systèmes ternaires $(\text{électrolyte})_1-(\text{électrolyte})_2$-eau, ont pour but soit le calcul des coefficients d'activité de l'un des électrolytes du système et son expression en fonction de la concentration de l'autre électrolyte du mélange, à molarité totale, pression et température constantes, soit l'établissement d'une valeur d'écart du coefficient global des électrolytes 1 et 2 du système ternaire par rapport aux coefficients d'activité des électrolytes singuliers, additivement calculés, pour les même paramètres physico-chimiques. Dans la première variante, on travaille suivant la règle de Harned, vérifiée à plusieurs occasions [1-5]; dans la seconde variante, on peut établir une fonction d'écart du coefficient d'activité propre aux électrolytes mélangés dans le système, dans une proportion donnée, par rapport aux coefficients d'activité additivement établis pour les électrolytes isolés dans leurs systèmes binaires. [6, 7] Dans ce genre d'études, on peut utiliser soit des mesures de forces électromotrices, soit des méthodes fondées sur les propriétés colligatives des solutions. Vu le caractère spécifique de ces méthodes on doit traiter les mélanges d'électrolytes comme une substance bien définie du point de vue thermodynamique. Les déterminations expérimentales pour les systèmes ternaires, reflétées dans les valeurs des coefficients globaux d'activité des électrolytes mélangés $\gamma_{12}$ ne deviennent concluants qu'en corrélation avec les coefficients d'activité des mêmes électrolytes $\gamma_1$ et $\gamma_2$, mais isolés dans leurs systèmes binaires (électrolyte-eau). Dans ces conditions, les interactions ioniques apparaissant dans la solution des électrolytes mélangés sont exprimées par une fonction d'écart $\Delta_1$ [6, 7]:

$$\log \Delta_1 = m_1 \log \gamma_1 + m_2 \log \gamma_2 - m \log \gamma_{12}. \qquad (1)$$

Tout comme la déviation $\Delta_1$, on peut définir la déviation $\Delta_0$, que l'on peut considérer comme mesure de la modification des interactions entre le solvant et les deux électrolytes, lors du passage de leurs solutions binaires à la solution ternaire $(\text{électrolyte})_1-(\text{électrolyte})_2$-eau :

$$\log \Delta_0 = m_1 \log \gamma_{01} + m_2 \log \gamma_{02} - m \log \gamma_{012} \qquad (2)$$

où $\gamma_{01}$, $\gamma_{02}$ et $\gamma_{012}$ désignent les coefficients d'activité du solvant des deux systèmes binaires et du système ternaire. La déviation exprimée en fonction des activités du solvant dans les systèmes binaires $a_{01}$ et $a_{02}$ et dans le système ternaire $a_{012}$, revêt la forme :

$$\log \Delta_0 = m_1 \log a_{01} + m_2 \log a_{02} - m \log a_{012} \qquad (3)$$

---

[1] H. S. Harned, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1299 (1959).

[2] R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **65**, 662 (1961).

[3] J. H. Stern et A. A. Paschier, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2420 (1963).

[4] H. A. C. Mc Kay, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 903 (1955).

[5] H. S. Harned et B. B. Owen, « The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions » 3e éd., Reinhold Publ., Coop., New York, N.Y., 1958, p. 628–629 ; p. 728.

[6] I. G. Murgulescu et O. Landauer, *Anal. Univ. Buc., Seria Şt. Naturii*, **18**, 26 (1958).

[7] Rodica Vîlcu et Florica Stanciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 499 (1965).

Les coefficients d'activité des électrolytes dissous ont été déduits de l'abaissement de la température de congélation de la solution par rapport à celle du solvant ($\vartheta$), suivant l'équation de Lewis[8] :

$$\log \gamma_i = \int -j_i \,\mathrm{d}\log m - \frac{j_i}{2,303} + \frac{0,00025}{\nu} \int \frac{\vartheta_i}{m}\,\mathrm{d}\,\vartheta_i \tag{4}$$

où l'indice $i$ désigne la nature du soluté. Le facteur de déviation des solutions du comportement idéal est exprimé sous la forme :

$$j_i = 1 - \frac{\vartheta_i}{\nu \lambda m}$$

où $\lambda$ désigne la constante cryoscopique du solvant et $\nu$ le nombre des ions dans lesquels l'électrolyte est dissocié : il est directement lié au coefficient osmotique $\Phi$.

Les activités du solvant dans les solutions binaires et ternaires $a_{01}$, $a_{02}$ et $a_{012}$ sont calculées par une équation du type[8] :

$$\log a_{0i} = \frac{1}{2,303\,\mathrm{R}\theta^2}\left[\Delta H_\theta \vartheta_i + \left(\frac{\Delta H_\theta}{\theta} - \frac{\Delta C_p}{2}\right)\vartheta_i^2\right] \tag{5}$$

Les grandeurs spécifiques du solvant considéré — l'eau, — telles que : l'euthalpie de solidification $\Delta H_\theta$, la température de congélation $\theta$ du solvant $\Delta C_p$, la différence entre les capacités calorique du solide et du liquide à l'équilibre de congélation sont englobées dans des constantes qui permettent d'écrire l'équation (5) sous une forme simplifiée ne dépendant que de l'effet cryoscopique mesuré.

Les relations (5) et (6) conduisent aux valeurs $\gamma_1$ et $a_{0i}$ à la température de congélation $\theta - \vartheta_i$ des solutions ($\theta_{eau} = 273,1$ °K). La recalculation pour la température normale 298,1 °K, est faite par la relation

$$\log a_{0i(298,1)} = \log a_{0i(\theta - \vartheta_i)} - \frac{\overline{C_{p_0}} - \overline{C^0_{p_0}}}{2,303} \log \frac{298,1}{\theta - \vartheta_i} \tag{6}$$

$$\log \gamma_{i(298,1)} = \log \gamma_{i(\theta - \vartheta_i)} - \frac{y}{\nu}\overline{L}_{2(298,1)} + \frac{z}{\nu}\overline{J}_{2(298,1)} \tag{7}$$

où

$$y = \frac{298,1 - T}{2,303\mathrm{R} \cdot 298,1\, T} \quad \text{et} \quad z = 298,1\, y - \frac{1}{R} \log \frac{298,1}{T}$$

Les grandeurs thermochimiques sont représentées, dans les équations précédentes par : $\overline{L}_2$, le contenu calorique relatif partiellement molaire et $\overline{J}_2 = \overline{C}_{p_2} - \overline{C^0_{p_2}}$ la capacité calorique relative partiellement molaire du soluté, définie par rapport à la capacité partiellement molaire de la substance dissoute à une concentration donnée $\overline{C}_{p_2}$ et la même grandeur dans le cas d'une dilution infinie $\overline{C^0_{p_2}}$.

---

[8] G. N. LEWIS et M. RANDALL revised by K. S. Pitzer and L. Brever, «Thermodynamics», McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y., 1961, p. 571–572.

Pour les systèmes ternaires, les grandeurs thermochimiques $\overline{L}_{12}$, $\overline{C}_{p_{12}}$ et $\overline{C}^0_{p_{12}}$ peuvent être déduites suivant la règle des mélanges sans erreurs sensibles.

Si les coefficients d'activité globale du mélange $\gamma_{12}$ du solvant dans la solution ternaire considérée $\gamma_{012}$ sont connus, on pourra calculer directement l'énergie libre d'excès du système :

$$G^E = RT(x_{012} \ln \gamma_{012} + x_{12} \ln \gamma_{12}) \tag{8}$$

$x_{012}$ et $x_{12}$ désignant les fractions molaires du solvant, respectivement des solutés de la solution, les autres symboles gardant leurs significations ordinaires.

Récemment, des études intéressantes ont été consacrées à la mesure calorimétrique des chaleurs de mélange de quelques solutions d'électrolytes [9-13] et l'on a constaté que cette voie de recherche constitue une excellente méthode pour la détection des interactions ioniques dans les solutions aqueuses. Mais ces déterminations se réduisent à quelques systèmes simples et, d'autre part, les températures de travail sont limitées aux valeurs normales, sauf dans un petit nombre de cas où elles varient de 0—40°. Les molarités totales des électrolytes mélangés ne dépassent jamais la valeur de 1,0 M.

Les chaleurs de mélange peuvent être déduites également à l'aide de données cryoscopiques, par l'intermédiaire des coefficients d'activités des composants du système. [14] L'équation de la chaleur de mélange du système des deux électrolytes 1 et 2, contenus dans la solution, est :

$$H^M = - RT^2\left(x_{012}\frac{\partial \ln \gamma_{012}}{\partial T} + x_{12}\frac{\partial \ln \gamma_{12}}{\partial T}\right) \tag{9}$$

Les grandeurs de l'équation (11) ont déjà été définies ; sa mise en valeur implique la connaissance des coefficients thermiques des activités thermodynamiques des composants du système. A chaque concentration de la solution, correspond une température d'équilibre bien définie, déterminée par voie cryométrique et, implicitement, les coefficients d'activité des composants, $\gamma_{012}$ et $\gamma_{12}$. Une corrélation graphique est donc possible entre ln $\gamma_{012}$ et ln $\gamma_{12}$, en fonction des températures d'équilibre, couvrant tout le domaine de concentrations étudié. On obtient deux courbes cryométriques, représentant la dépendance de ln $\gamma_{012}$ et ln $\gamma_{12}$, en fonction des températures d'équilibre. Les pentes des tangentes à ces courbes aux points de concentration choisie, représentent les premières dérivées des coefficients d'activité, par rapport à la température.

---

[9] T. F. Young, Y. C. Wu et A. A. Krawetz, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 37, 77 (1957).

[10] R. H. Wood et R. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2974 (1965).

[11] T. F. Young et M. B. Smith, *J. Phys. Chem.*, **58**, 716 (1954).

[12] Y. C. Wu, M. B. Smith et T. F. Young, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1868 (1965).

[13] J. H. Stern et C. W. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2528 (1964).

[14] Y. Doucet, « Techniques Modernes et Applications de la Cryométrie », Dunod, Paris, 1959, p. 154.

## *Appareillage*

Le dispositif expérimental employé pour la mesure des dépressions cryoscopiques consiste en un cryomètre différentiel, dont le schéma a déjà été publié,[7] qui permet d'établir les différences de température entre la solution et le solvant, à $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ deg près.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

On a travaillé avec les solutions aqueuses de quelques électrolytes 1-1-valents (NaCl, KCl, NaBr, KBr) et avec les systèmes ternaires à anion commun (NaCl—KCl-eau et NaBr—KBr-eau), à des concentrations allant de 0,1 molaire *, à la limite de solubilité dans l'eau de ces sels correspondant aux températures de travail. Les déterminations ont été réalisées successivement avec les solutions binaires des électrolytes mentionnés, ainsi qu'avec leurs mélanges équimolaires dans les solutions aqueuses. Le premier groupe de déterminations, concernant le système ternaire à l'anion, de chlore et les binaires associés à ce système, constituent l'objet d'un travail antérieur [7] (où étaient présentées les valeurs des coefficients d'activité $\gamma_1$, $\gamma_2$ et $\gamma_{12}$ jusqu'à la concentration de 2 M). Les mesures cryométriques les plus représentatives des binaires que nous avons considérés appartiennent à Scatchard et Prentiss, [15] mais ces auteurs n'ont pas travaillé avec des concentrations à 1,1 molaire. L'extension du domaine de travail à des concentrations supérieures à cette molarité implique un établissement plus lent de l'équilibre de congélation, ainsi que des phénomènes de sous-refroidissements accentués.

Les dépressions cryoscopiques $\vartheta$, mesurées pour les électrolytes singuliers en solutions et pour les ternaires correspondants, sont transcrites, pour les différentes modalités de travail, aux tableaux 1—6.

La troisième colonne de ces tableaux fournit l'effet cryoscopique, mesuré par rapport à la concentration de travail; ce rapport augmente légèrement avec la molarité des solutions. Le facteur d'écart $j_\theta$ est inscrit dans la quatrième colonne. Les trois colonnes suivantes comprennent des données de calcul nécessaires à la valorisation des coefficients d'activité à la température de l'équilibre de congélation et, ensuite, on donne les activités et les coefficients d'activités du solvant dans la solution. Les tableaux 3 et 6, propres aux systèmes ternaires, contiennent des colonnes supplémentaires pour les écarts $\Delta_1$ (éq. (3)) et $\Delta_0$ (éq. (4)). Le logarithme de l'écart $\Delta_0$ n'y est inscrit que pour le système à l'anion de chlore; tout comme dans le cas du système où l'anion commun est le brome, les valeurs sont très petites et leurs variations ne présentent aucune importance lors de l'augmentation des concentrations. Le logarithme de l'écart $\Delta_1$ croît, au contraire, sensiblement avec la concentration, en indiquant des interactions ioniques de plus en plus grandes. L'écart du coefficient d'activité $\gamma_{12}$, de l'additivité, par rapport aux coefficients $\gamma_1$ et $\gamma_2$ propres aux électrolytes singuliers associés au ternaire, est donné

---

* Pour le ternaire où l'anion commun est le brome, on a pris, aux petites concentrations, les résultats de Scatchard et de Prentiss. [15]

[15] G. Scatchard et S. S. Prentiss, *Chem. Rev.*, **19**, 55 (1936); *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4355 (1933).

*Tableau 1*

**Coefficients d'activité des composants du système KCl-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{\theta/m}$ | $-\int_{m_0}^{m} j\mathrm{d}\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta$ | $\gamma_2$ | $\log a_{01}$ | $\log \gamma_{01}$ | $\log \gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8000 | 9,3884 | 3,353 | 0,0977 | 0,0349 | −0,3554 | 23,5071 | 0,5367 | $-3{,}93.10^{-2}$ | $1{,}4000.10^{-2}$ | −0,2703 |
| 3,0000 | 10,0471 | 3,3490 | 0,0988 | 0,0326 | −0,3624 | 25,7137 | 0,5325 | $-4{,}21.10^{-2}$ | $1{,}4105.10^{-2}$ | −0,2727 |
| 3,1500 | 10,6127 | 3,3691 | 0,0934 | 0,0296 | −0,3663 | 27,6241 | 0,5334 | $-4{,}447.10^{-2}$ | $-1{,}410.10^{-2}$ | −0,2728 |
| 3,1904 | 10,5573 | 3,3717 | 0,0927 | 0,0290 | −0,3674 | 28,1114 | 0,5330 | $-1{,}413.10^{-2}$ | $-1{,}413.10^{-2}$ | −0,2731 |

*Tableau 2*

**Coefficients d'activité des composants du système NaCl-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{\theta/m}$ | $-\int_{m_0}^{m} j\mathrm{d}\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta$ | $\gamma_2$ | $\log \alpha_{01}$ | $\log \gamma_{01}$ | $\log \gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8000 | 10,2842 | 3,6729 | +0,0116 | +0,0041 | −0,2598 | 36,5205 | 0,6475 | $-4{,}31.10^{-2}$ | $-1{,}54.10^{-2}$ | −0,1887 |
| 3,0000 | 11,2055 | 3,7952 | −0,0051 | −0,0017 | −0,2597 | 37,6776 | 0,6580 | $-4{,}69.10^{-2}$ | $-1{,}56.10^{-2}$ | −0,1814 |
| 3,1500 | 11,9876 | 3,8036 | −0,0236 | −0,0075 | −0,2588 | 40,5359 | 0,6700 | $-5{,}01.10^{-2}$ | $-1{,}59.10^{-2}$ | −0,1731 |
| 3,1904 | 12,1738 | 3,8157 | −0,0269 | −0,0084 | −0,2585 | 41,2663 | 0,6741 | $-5{,}09.10^{-2}$ | $-1{,}596.10^{-2}$ | −0,1713 |

*Tableau 3*

**Coefficients d'activité des composants du système NaCl – KCl-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{m/\theta}$ | $-\int_{m_0}^{m} j\mathrm{d}\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta$ | $\gamma_{12}$ | $\log \alpha_{012}$ | $\log \gamma_{012}$ | $\frac{\log \gamma_1 + \log \gamma_2}{2}$ | $\log \Delta_1$ | $\log \gamma_{12}$ | $\log \Delta_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8000 | 9,7577 | 3,4821 | 0,0622 | 0,0222 | −0,3197 | 31,8760 | 0,5778 | $-40{,}7\ .10^{-3}$ | $-1{,}45.10^{-2}$ | −0,2295 | $2{,}4.10^{-2}$ | −0,2382 | $+5{,}6.10^{-4}$ |
| 3,0000 | 10,3670 | 3,4557 | 0,0600 | 0,0200 | −0,3240 | 34,0207 | 0,5768 | $-43{,}86.10^{-3}$ | $-1{,}46.10^{-2}$ | −0,2284 | $3{,}528.10^{-2}$ | −0,2370 | $+6.10^{-4}$ |
| 3,1500 | 11,1979 | 3,5611 | 0,0434 | 0,0138 | −0,3266 | 36,9704 | 0,5800 | $-46{,}90.10^{-3}$ | $-1{,}48.10^{-2}$ | −0,2231 | $3{,}780.10^{-2}$ | −0,2366 | $+6{,}3.10^{-4}$ |
| 3,1904 | 11,3613 | 3,5611 | 0,0497 | 0,0156 | −0,3267 | 37,5259 | 0,5819 | $-47{,}90.10^{-3}$ | $-0{,}015.0^{-2}$ | −0,2222 | $3{,}836.10^{-2}$ | −0,2359 | $+1{,}27.10^{-3}$ |

*Tableau 4*

**Coefficients d'activité des composants du système NaBr-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{\theta/m}$ | $\int_{m_0}^{m} j\,\mathrm{d}\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta$ | $\gamma_1$ | $-\log a_{01}$ | $-\log \gamma_{01}$ | $\log \gamma_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | 4,2048 | 3,504 | 0,0570 | 0,0475 | 0,0108 | 15,183 | 0,6878 | $1,7671.10^{-2}$ | $1,4725.10^{-2}$ | −0,1625 |
| 1,4 | 4,9475 | 3,5339 | 0,0490 | 0,035 | 0,0200 | 17,633 | 0,6878 | $2,0785.10^{-2}$ | $1,4846.10^{-2}$ | −0,1626 |
| 1,8 | 6,5082 | 3,6156 | 0,027 | 0,015 | 0,0297 | 19,181 | 0,6967 | $2,7321.10^{-2}$ | $1,5178.10^{-2}$ | −0,1570 |
| 2,2 | 8,1482 | 3,7037 | 0,0033 | 0,0015 | 0,0326 | 25,221 | 0,7123 | $3,4179.10^{-2}$ | $1,5536.10^{-2}$ | −0,1473 |
| 2,5048 | 9,4794 | 3,7844 | −0,0184 | −0,0073 | 0,0317 | 29,896 | 0,7296 | $3,9739.10^{-2}$ | $1,5865.10^{-2}$ | −0,1366 |
| 2,7000 | 10,4212 | 3,8597 | −0,0387 | −0,0143 | 0,0295 | 33,696 | 0,7472 | $9,3667.10^{-2}$ | $1,6173.10^{-2}$ | −0,1266 |
| 3,0000 | 11,9841 | 3,9947 | −0,075 | −0,025 | 0,0239 | 39,516 | 0,7800 | $5,0178.10^{-2}$ | $1,6726.10^{-2}$ | −0,1078 |
| 3,2000 | 12,8641 | 4,0200 | −0,0818 | −0,0256 | 0,0187 | 43,3062 | 0,7920 | $5,3840.10^{-2}$ | $1,6829.10^{-2}$ | −0,1010 |
| 3,4000 | 14,0333 | 4,1274 | −0,1107 | −0,0325 | 0,0124 | 47,5062 | 0,8190 | $5,8700.10^{-2}$ | $1,7265.10^{-2}$ | −0,0862 |

*Tableau 5*

**Coefficients d'activité des composants du système KBr-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{\theta/m}$ | $\int_{m_0}^{m} j\,\mathrm{d}\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m}\,\mathrm{d}\vartheta$ | $\gamma_2$ | $-\log a$ | $-\log \gamma_{02}$ | $\log \gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | 3,9187 | 3,2656 | 0,1212 | 0,1010 | 0,0217 | 12,860 | 0,5846 | $1,6471.10^{-2}$ | $1,3725.10^{-2}$ | −0,2331 |
| 1,4 | 4,5651 | 3,2607 | 0,1225 | 0,0875 | 0,0411 | 14,812 | 0,5730 | $1,9183.10^{-2}$ | $1,3702.10^{-2}$ | −0,2418 |
| 1,8 | 5,9062 | 3,2812 | 0,1170 | 0,065 | 0,0704 | 19,3900 | 0,5617 | $2,4802.10^{-2}$ | $1,3778.10^{-2}$ | −0,2505 |
| 2,2 | 7,2996 | 3,3180 | 0,1071 | 0,0487 | 0,0924 | 24,01 | 0,5542 | $3,0633.10^{-2}$ | $1,3924.10^{-2}$ | −0,2563 |
| 2,5048 | 8,3716 | 3,3422 | 0,1006 | 0,04016 | 0,1055 | 27,706 | 0,5511 | $3,5113.10^{-2}$ | $1,4018.10^{-2}$ | −0,2588 |
| 2,7000 | 9,0583 | 3,3549 | 0,0972 | 0,0360 | 0,1133 | 29,706 | 0,5490 | $3,7980.10^{-2}$ | $1,4064.10^{-2}$ | −0,2604 |
| 3,0000 | 10,1446 | 3,3815 | 0,090 | 0,030 | 0,1229 | 33,413 | 0,5481 | $4,2513.10^{-2}$ | $1,4171.10^{-2}$ | −0,2611 |
| 3,2000 | 10,8264 | 3,4633 | 0,0896 | 0,0280 | 0,1284 | 35,786 | 0,5462 | $4,5356.10^{-2}$ | $1,4174.10^{-2}$ | −0,2626 |
| 3,4000 | 11,5618 | 3,4005 | 0,0849 | 0,0249 | 0,1334 | 40,336 | 0,5465 | $4,8413.10^{-2}$ | $1,4239.10^{-2}$ | −0,2624 |

*Tableau 6*

**Coefficients d'activité des composants du système NaBr – KBr-eau**

| $m$ | $\vartheta$ | $\vartheta/m$ | $j_\theta$ | $j_{\theta/m}$ | $\int_{m_0}^{m} j \, d\ln m$ | $\int_{m_0}^{m} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta$ | $\gamma_{12}$ | $\log a_{012}$ | $\log \gamma_{012}$ | $\frac{\log\gamma_1 + \log\gamma_2}{2}$ | $\log \Delta_1$ | $\log \gamma_{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | 4,0574 | 3,3814 | 0,090 | 0,075 | 0,0165 | 13,1400 | 0,6331 | $1,7054.10^{-2}$ | $1,4211.10^{-2}$ | −0,1978 | $8,40.10^{-4}$ | −0,1985 |
| 1,4 | 4,7597 | 3,3997 | 0,0861 | 0,0615 | 0,0309 | 15,390 | 0,6220 | $1,9998.10^{-2}$ | $1,4284.10^{-2}$ | −0,2022 | $5,60.10^{-3}$ | −0,2062 |
| 1,8 | 6,1905 | 3,4392 | 0,0745 | 0,0414 | 0,0505 | 20,611 | 0,6238 | $2,5992.10^{-2}$ | $1,4440.10^{-2}$ | −0,2037 | $2,34.10^{-3}$ | −0,2050 |
| 2,2 | 7,6896 | 3,4952 | 0,0594 | 0,0270 | 0,0634 | 25,841 | 0,6261 | $3,2263.10^{-2}$ | $1,4665.10^{-2}$ | −0,2018 | $3,30.10^{-3}$ | −0,2033 |
| 2,5048 | 8,9001 | 3,5532 | 0,0438 | 0,0175 | 0,0699 | 30,089 | 0,6325 | $3,7320.10^{-2}$ | $1,4899.10^{-2}$ | −0,1977 | $3,00.10^{-3}$ | −0,1989 |
| 2,7000 | 9,7358 | 3,6058 | 0,0297 | 0,0125 | 0,0731 | 33,032 | 0,6359 | $4,0808.10^{-2}$ | $1,5114.10^{-2}$ | −0,1935 | $8,31.10^{-3}$ | −0,1966 |
| 3,0000 | 10,9305 | 3,6435 | 0,0195 | 0,0065 | 0,0758 | 37,289 | 0,6457 | $4,5789.10^{-2}$ | $1,5263.10^{-2}$ | −0,1844 | $1,68.10^{-2}$ | −0,1900 |
| 3,2000 | 11,7451 | 3,6703 | 0,0123 | 0,0038 | 0,0766 | 40,400 | 0,6504 | $4,9183.10^{-2}$ | $1,5369.10^{-2}$ | −0,1818 | $1,60.10^{-2}$ | −0,1868 |
| 3,4000 | 12,6959 | 3,7339 | −0,0048 | −0,0014 | 0,0767 | 44,100 | 0,6623 | $5,3138.10^{-2}$ | $1,5628.10^{-2}$ | −0,1743 | $1,6.10^{-2}$ | |

*Tableau 7*

**Energies libres d'excès du système NaCl – KCl-eau**

| $m$ | 0,9034 | 1,5000 | 2,8000 | 3,0000 | 3,1500 | 3,1904 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $G^E_{cal/mole}$ | −23,3900 | −16,6480 | −10,8420 | −10,2570 | −10,1865 | −10,0960 |

*Tableau 8*

**Energies libres d'excès NaBr – KBr-eau**

| $m$ | 1,2000 | 1,8000 | 2,7000 | 3,4000 |
|---|---|---|---|---|
| $G^E_{cal/mole}$ | −18,5650 | −13,7678 | −10,4845 | −8,0261 |

de façon intuitive pour les systèmes étudiés par les représentations graphiques des figures 1 et 2. Le déplacement de la courbe représentant $\gamma_{12} = \gamma_{12}$ (m) apparaît clairement par rapport à la position médiane entre les courbes $\gamma_1 = \gamma_1(\mathrm{m})$ et $\gamma_2 = \gamma_2(\mathrm{m})$.

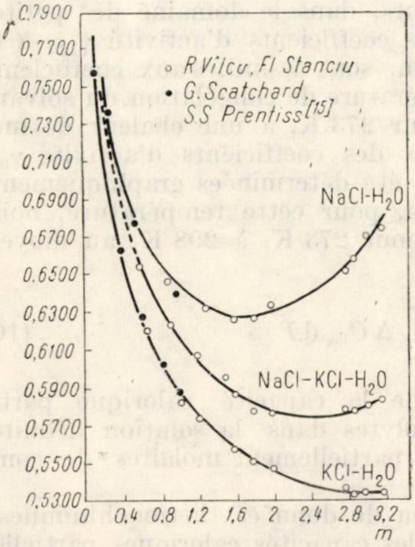


Fig. 1. — Variation des coefficients d'activité avec la concentration pour les systèmes NaCl-eau, KCl-eau et NaCl – KCl-eau.

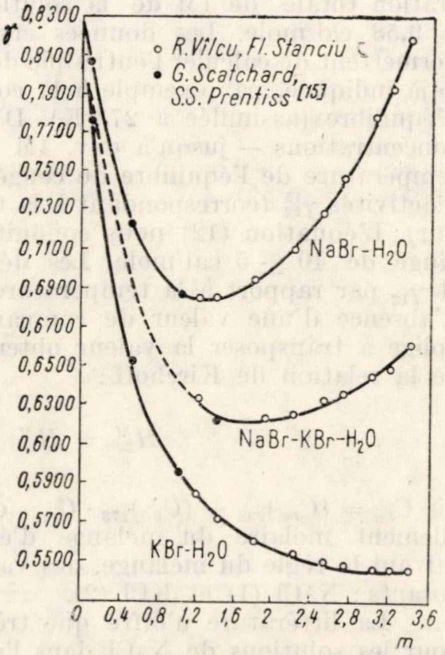


Fig. 2. — Variation des coefficients d'activité avec la concentration pour les systèmes NaBr-eau, KBr-eau et NaBr — — KBr-eau

On constate que pour le système ternaire à anion chlore, ainsi que pour le système à anion commun brome, la courbe du mélange est déplacée vers les systèmes binaires à anion potassium. Dans le domaine des petites concentrations, nous avons comparé nos résultats avec les valeurs $\gamma_i (i = 1,2 \text{ ou } 12)$ déterminées par voie cryométrique par Scatchard [15] et nous avons trouvé une excellente concordance, les erreurs ne dépassant pas ± 0,3 %.

Aux tableaux 7 et 8, figurent les valeurs des énergies libres d'excès de Gibbs, pour les solutions des électrolytes mélangés, et l'on remarque un accroissement de ces grandeurs avec la concentration. Si la méthode expérimentale employée permettait une étude complète des systèmes dans un domaine de concentrations plus étendu, on pourrait s'attendre à obtenir une dépendance $G^E = G^E(\mathrm{M})$, qui soit à même de faire ressortir un changement de signe de la pente des tangentes aux courbes représentatives. Une vérification directe des valeurs obtenues pour les énergies libres d'excès n'est guère possible ; nous ne disposons pas de données expérimentales pour les systèmes considérés.

Pour les enthalpies d'excès, il y a cependant des termes de comparaison, représentés par les chaleurs de mélange déterminées par voie calorimétrique pour le système NaCl—KCl-eau, en conditions normales, aux petites concentrations (ne dépassant pas 1 molaire). Wood et Smith [10] ont trouvé pour la chaleur de mélange normale, à la concentration totale de 1M de la solution de NaKl—KCl-eau, les valeurs de — 9,58 cal/mole. Les données cryométriques fournies par ce mélange permettent de calculer l'enthalpie de mélange (éq. (9)) suivant la méthode déjà indiquée, par exemple à la concentration de 1 M à la température d'équilibre (assimilée à 273°K). D'ailleurs, dans le domaine des petites concentrations — jusqu'à env. 1M — les coefficients d'activité $\gamma_{12}$, à la température de l'équilibre de congélation, sont assimilés aux coefficients d'activités $\gamma_{12}^{15}$ (correspondant à la température de congélation du solvant pur). L'équation (12) nous conduit, pour 273°K, à une chaleur de mélange de 40 ± 5 cal/mole. Les dérivées des coefficients d'activité $\gamma_{012}$ et $\gamma_{12}$ par rapport à la température ont été déterminées graphiquement. L'absence d'une valeur de comparaison, pour cette température, nous oblige à transposer la valeur obtenue pour 273°K, à 298°K, au moyen de la relation de Kirchoff :

$$H_{298}^{M} = H_{273}^{M} + \int_{273}^{298} \Delta\, C_{p_{12}}\, \mathrm{d}T \tag{10}$$

où $C_{p_{12}} = (C_{p_{12}})_{298} - (C_{p_{12}})_{273} \cdot C_{p_{12}}$ désigne la capacité calorique partiellement molaire du mélange d'électrolytes dans la solution déduite, suivant la règle du mélange, des valeurs partiellement molaires des composants : NaCl (1) et KCl (2).

La littérature n'offre que très peu de données thermochimiques : pour les solutions de NaCl dans l'eau, les capacités caloriques partiellement molaires se réduisent à une seule valeur à 25° (la valeur correspondant à la concentration molaire) et à quelques valeurs pour la concentration de 0,1 M, à des températures comprises entre 5 et 25.° [16] Les données expérimentales nous ont conduit à une équation empirique de la capacité calorique partiellement molaire du NaCl, valable dans les limites des concentrations et des températures qu'offrent ces données. Cette équation revêt la forme :

$$\overline{C}_{p_{2_{(\mathrm{NaCl})}}} = 19{,}5\ \mathrm{m}^{1/2} - 0{,}071\, T \tag{11}$$

Dans le cas des solutions aqueuses de KCl, la dépendance de $k_a$ capacité calorique partiellement molaire du soluté ne peut être donnée que par rapport à la température, à la concentration molaire, en l'absence de données expérimentales plus complètes par rapport à la concentration. La corrélation $\overline{C}_{p_2} = \overline{C}_{p_2}\ (T)$ peut être établie indirectement aussi, par l'intermédiaire de la capacité calorique relative partiellement molaire $J_2$, dont la dépendance de la température est connue [7] :

$$\overline{J}_2 = \alpha + 2\beta t \tag{12}$$

les coefficients $\alpha$ et $\beta$ se trouvant dans les tableaux.

---

[16] M. Randall et V. Ramage, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 93 (1927).

La relation de définition de la grandeur $\overline{J}_2$, $\overline{J}_2 = \overline{C}_{p_2} - \overline{C}^0_{p_2}$, combinée avec l'équation (15) et avec la valeur connue de $\overline{C^0_{p_2}}(= - 28{,}5 \text{ cal})$ à la température normale [16] permettent d'écrire la formule de la capacité calorique partiellement molaire du KCl :

$$C_{p_{2(\mathrm{KCl})}} = 7{,}618 - 0{,}068\ T \tag{13}$$

dont la validité est limitée à la concentration de 1 M, entre 273 et 298°K ; $\overline{C^0_{p_2}}$ est considéré comme pratiquement invariable avec la température.

Au moyen des équations (14) et (16) on a calculé la différence $\overline{\Delta C_{p_{12}}}$ qui, introduite dans l'équation (13), a fourni pour la chaleur de mélange normale la valeur de $-10 \pm 2$ cal/mole. Cette valeur, confirmée par les mesures calorimétriques, [10] constitue une vérification de la méthode cryométrique appliquée au calcul de l'enthalpie d'excès.

## CONCLUSIONS

Les résultats obtenus pour les mélanges étudiés, d'électrolytes à ion commun, contredisent le principe de Brönsted sur les interactions spécifiques des ions. Ce principe suppose que deux ions de même signe viennent si rarement en contact dans une solution diluée qu'il est permis d'admettre que leurs interactions, bien que déterminées par leurs charges, ne sont pas spécifiques. Au contraire, les ions de signe opposé se rencontrent fréquemment et leurs interactions sont spécifiques (elles dépendent de leurs formes et dimensions, de leur aptitude à la polarisation, etc.). [17]

La théorie de Brönsted établit que les ions également chargés sont uniformément influencés réciproquement. Cela veut dire que si l'on substitue un ion à un autre, il n'y aura pas d'effets spécifiques, et par conséquent la chaleur de mélange, aussi bien que l'énergie libre d'excès doivent être nulles. Scatchard et Prentiss ont déduit pour les électrolytes mélangés des équations qui étendent le domaine du principe de Brönsted. En outre, les équations de Guggenheim [18] pour les électrolytes mélangés n'intéressent que les interactions entre des paires d'ions à charges différentes et ne sont correctes qu'au-dessous de 0,1 M. Cette théorie avance que, pour les mélanges à ion commun, les fonctions d'excès doivent être nulles.

Friedman [19], en employant le développement des clusters ioniques selon Mayer, a déduit des équations pour la chaleur de mélange et l'énergie libre d'excès des mélanges d'électrolytes. Les équations sont fondées sur un modèle primitif, qui consiste en des sphères rigides dans un diélectrique continu et avancent que les fonctions d'excès sont finies dans le cas des mélanges d'électrolytes à ion commun, même si la dilution est infinie. On remarque, toutefois, que les effets sont très faibles dans le cas des dilutions fortes, ce qui explique pourquoi les expériences antérieures ont eu la tendance de vérifier le principe de Brönsted. L'existence des chaleurs de mélange ont été mises en évidence calorimétriquement[10]; les valeurs sont en effet petites dans le cas des concentrations faibles (de l'ordre des fractions de cal/mole pour une concentration totale des électrolytes du mélange égale à 0,1), mais augmentent en même temps que la concentration. Les données du présent travail confirment, (par voie cryométrique), l'existence des fonctions d'excès des électrolytes mélanges.

---

[17] J. N. Brönsted, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 877 (1922) ; **45**, 2898 (1923).

[18] E. A. Guggenheim et J. Turgeon, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 747 (1955).

[19] H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1134 (1960) ; **32**, 1351 (1960).

Les résultats des déterminations, résumés dans les coefficients d'activité et dans les fonctions d'excès, peuvent être interprétés, dans le cas des systèmes à plusieurs composants d'électrolytes, comme une mesure des interactions entre les ions dans la solution. Les fonctions d'écart $\Delta_1$ sont une mesure globale de ces interactions qui augmentent, en général, avec la concentration des électrolytes dans le système. Les actions interioniques sont sensiblement modifiées par le remplacement réciproque du cation $K^+$ et $Na^+$ lorsque la concentration dépasse la valeur de 1 M pour les électrolytes dans le mélange.

L'enthalpie d'excès et l'énergie libre de Gibbs sont directement liées aux interactions dans la solution. Les données disponibles permettent de constater que l'entropie d'excès, bien que très petite — de l'ordre des centièmes de calorie — est toutefois différente de zéro, aussi les solutions présentent-elles un comportement typiquement non idéal.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 265–273 (1968)

# ULTRASONIC VELOCITY AND ADIABATIC COMPRESSIBILITY IN MOLTEN SALTS MIXTURES:

## $PbCl_2-LiCl$, $PbCl_2-RbCl$, $PbCl_2-CsCl$

S. STERNBERG and V. VASILESCU

Academy of the Socialist Republic of Romania
Institute of Physical Chemistry
Bucharest, str. Galați 31

*Received July 31, 1967*

The ultrasonic velocity variation with the temperature in three binary mixtures of molten salts ($PbCl_2-LiCl$, $PbCl_2-RbCl$ and $PbCl_2-CsCl$) was studied. Using density values given in literature, the adiabatic compressibility and molecular sound velocity have been computed. In the series of molten mixtures $PbCl_2-XCl$ (X = Li, Na, K, Rb, Cs) the deviations of compressibilities from the additive rule increase in the order Li, Na, K, Rb, Cs. It was shown that the deviations from additivity of the molar volumes, heats of mixing and electric conductances increase in the same order.

In a previous paper[1] a systematic study of ultrasonic velocities and adiabatic compressibilities in binary mixtures of molten salts was started. In that paper three systems of molten salts were studied: $KCl-KBr$, $PbCl_2-NaCl$ and $PbCl_2-KCl$; the present paper deals with other three mixtures of molten salts: $PbCl_2-LiCl$, $PbCl_2-RbCl$ and $PbCl_2-CsCl$.

## EXPERIMENTAL

The apparatus as well as the procedure have been described in a previous paper.[1] Pure LiCl, RbCl and CsCl are melted in vacuum and bubbled with gaseous hydrochloric acid and with argon into the measuring cell of the device itself. The mixtures are also melted in vacuum. The measurements are carried out in an inert atmosphere created by argon. The hydrochloric acid and the argon are purified and dried before being introduced into the device.

## RESULTS

The dependence on temperature of the ultrasonic velocity takes the form:

$$u = u_0 - at \tag{1}$$

($u$ = ultrasonic velocity at a temperature $t$, $u_0$ = ultrasonic velocity at $t = 0°$ and $a$ the temperature coefficient of the ultrasound velocity), in the whole temperature range in which measurements are carried out. Measurements are started at a temperature by about 50° higher than the melting point and continued on a 200—250° range. The values of $u_0$ and $a$ for the three systems studied are given in table 1, while the isotherms of ultrasound velocity for these systems are presented in figures 1, 2 and 3.

---

[1] S. Sternberg and V. Vasilescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1187 (1967).

*Table 1*

**Ultrasonic velocity variation with temperature for simple salts and mixtures**

| $PbCl_2-LiCl$ | | | $PbCl_2-RbCl$ | | | $PbCl_2-CsCl$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X_{L.Cl}$ | $u_0$ $m.s^{-1}$ | $a$ $m.s^{-1}.°C^{-1}$ | $X_{RbCl}$ | $u_0$ $m.s^{-1}$ | $a$ $m.s^{-1}.°C^{-1}$ | $X_{CsCl}$ | $u_0$ $m.s^{-1}$ | $a$ $m.s^{-1}.°C^{-1}$ |
| 0.000 | 1739 | 0.796 | 0.000 | 1739 | 0.796 | 0.000 | 1739 | 0.796 |
| 0.200 | 1760 | 0.797 | 0.216 | 1622 | 0.784 | 0.236 | 1578 | 0.738 |
| 0.300 | 1733 | 0.719 | 0.414 | 1611 | 0.753 | 0.452 | 1462 | 0.677 |
| 0.500 | 1825 | 0.766 | 0.614 | 1654 | 0.773 | 0.650 | 1491 | 0.674 |
| 0.600 | 1869 | 0.752 | 0.697 | 1702 | 0.795 | 0.741 | 1564 | 0.739 |
| 1.000 | 2572 | 0.846 | 1.000 | 1804 | 0.714 | 1.000 | 1558 | 0.636 |
| 1.000* | 2556 | 0.849 | | | | 1.000* | 1591 | 0.675 |

* Values taken from reference [2]

Since, as far as we know, the ultrasonic velocity in pure molten RbCl has not been determined by other authors, we computed for this salt the ratio $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, the isothermal compressibility $\beta_T$, the molar isochoric heat capacity $C_V$, the internal pressure $P_i$ and the molar free volume $V_f$. For the first four magnitudes relations given in paper [1] were used and for $V_f$ the following equation was used [2]:

$$V_f = \left\{ \frac{1}{u} \left[ \frac{RT}{2(M_C \cdot M_A)^{1/2}} \right]^{1/2} \right\}^3 \cdot V \tag{2}$$

where $M_C$ and $M_A$ are the cation and anion masses respectively, $V$ the molar volume, the other notations having well known significances. The values obtained from these computations are given in table 2; the values of the molar isobar heat capacity ($C_p$) for liquid RbCl are taken from reference [3]; the values of the expansion coefficient ($\alpha$) are computed using Bloom's data. [4] All the values given in table 2 range between the corresponding values computed by Bockris [2] for KCl and CsCl.

---

[2] J. O'M Bockris and N. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, **241**, Series A, 44 (1957).

[3] O. Kubaschewski, E. Ll. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, London, 1967, p. 404.

[4] H. Bloom, P. W. D. Boyd, J. L. Laver and J. Wong, *Austral. J. Chem.*, **19**, 591 (1966).

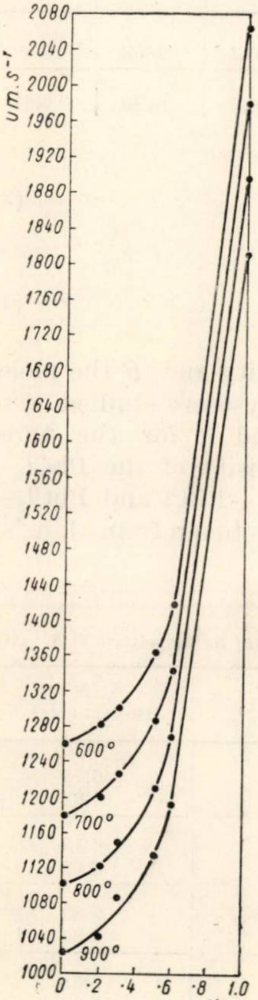


Fig. 1. — The ultrasonic velocity isotherms versus the molar fraction of LiCl in the fused binary mixture $PbCl_2-LiCl$.

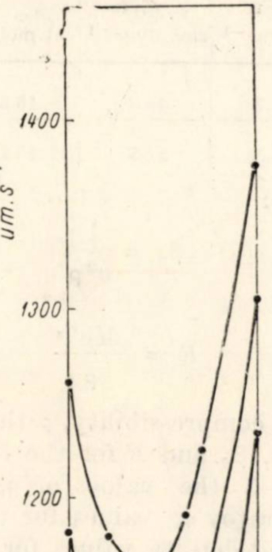


Fig. 2. — The ultrasonic velocity isotherms versus the molar fraction of RbCl in the mixture $PbCl_2-RbCl$.

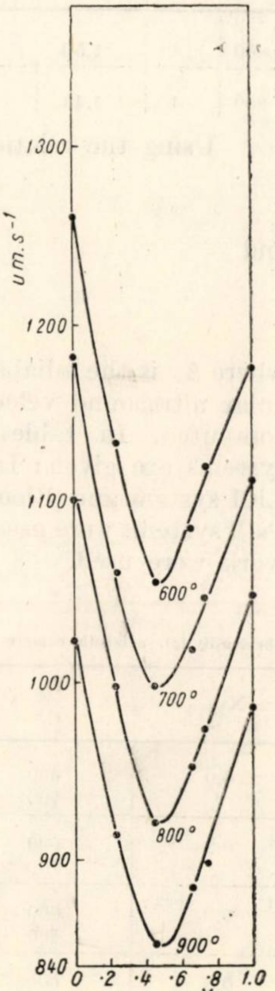


Fig. 3. — The ultrasonic velocity isotherms versus the molar fraction of CsCl in the mixture $PbCl_2-CsCl$

*Table 2*

**Thermodynamic magnitudes and the free volume computed from ultrasonic velocities for pure RbCl**

| $t$ °C | $\alpha.10^4$ °C$^{-1}$ | $\gamma$ | $\beta_S\cdot10^{12}$ cm$^2$.dyne$^{-1}$ | $\beta_T.10^{12}$ cm$^2$.dyne$^{-1}$ | $C_p$ cal.mol$^{-1}$ | $C_V$ cal.mol$^{-1}$ | $P_i$ atm | $V_f$ cm$^3$.mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 800 | 4 | 1.50 | 30.2 | 45.3 | 15.3 | 10.2 | 9668 | 0.69 |
| 900 | 4 | 1.48 | 35.5 | 52.5 | 15.3 | 10.3 | 9120 | 0.97 |

Using the relations :

$$\beta_S = \frac{1}{u^2\rho} \tag{3}$$

and

$$R = \frac{Mu^{1/3}}{\rho} \tag{4}$$

where $\beta_S$ is the adiabatic compressibility, $\rho$ the density and $R$ the molecular ultrasound velocity, $\beta_S$ and $R$ for the three systems studied were computed. In tables 3–5 the values of $\rho$, $\beta_S$ and $R$ for the three systems are given; Lantratov's [5] values for the density of the $PbCl_2$–LiCl system and Bloom's [4] density values for $PbCl_2$–RbCl and $PbCl_2$–CsCl systems were used. For pure LiCl, density values taken from Janz's [6] work were used.

*Table 3*

**The density ($\rho$), adiabatic compressibility ($\beta_S$) and molecular ultrasound velocity ($R$) for the mixture $PbCl_2$–LiCl**

| $X_{LiCl}$ | $t$ °C | $\rho$ g.cm$^{-3}$ | $\beta_S.10^{12}$ cm$^2$.dyne$^{-1}$ | $R$ (mks units) |
|---|---|---|---|---|
| 0.0 | 600<br>700 | 4.813<br>4.675 | 13.1<br>15.3 | 6.74<br>6.65 |
| 0.2 | 600<br>700 | 4.430<br>4.286 | 13.7<br>16.2 | 6.15<br>6.09 |
| 0.3 | 600<br>700 | 4.202<br>4.070 | 14.0<br>16.3 | 5.82<br>5.85 |
| 0.5 | 600<br>700 | 3.697<br>3.569 | 14.5<br>16.9 | 5.33<br>5.32 |
| 0.6 | 600<br>700 | 3.391<br>3.276 | 14.7<br>16.9 | 5.09<br>5.08 |
| 1.0 | 600<br>700 | 1.506<br>1.463 | 15.6<br>17.4 | 4.56<br>4.57 |

---

[5] M. F. Lantratov and T. N. Shevliakova, "Physicheskaya khimia rasplavenikh solei", Akad. Nauk SSSR, Metalurg. Izdat., Moscow, 1965, p. 13.

[6] G. J. Janz, F. W. Dampier and P. K. Lorenz, "Technical Report. Molten Salts : electrical conductance, density and viscosity data", Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1966, p. 176.

*Table 4*

**$\rho$, $\beta_S$ and $R$ for the $PbCl_2-RbCl$ mixture**

| $X_{RbCl}$ | $t$ °C | $\rho$ g.cm$^{-3}$ | $\beta_S . 10^{12}$ cm$^2$.dyne$^{-1}$ | $R$ (mks units) |
|---|---|---|---|---|
| 0.000 | 600 | 4.799 | 13.1 | 6.76 |
| | 700 | 4.651 | 15.4 | 6.68 |
| | 800 | 4.503 | 18.3 | 6.56 |
| 0.216 | 600 | 4.236 | 17.0 | 6.43 |
| | 700 | 4.097 | 20.0 | 6.37 |
| | 800 | 3.958 | 23.7 | 6.30 |
| 0.414 | 600 | 3.733 | 19.9 | 6.30 |
| | 700 | 3.606 | 23.6 | 6.23 |
| | 800 | 3.479 | 28.5 | 6.16 |
| 0.614 | 600 | 3.270 | 21.6 | 6.23 |
| | 700 | 3.156 | 25.6 | 6.18 |
| | 800 | 3.041 | 30.6 | 6.11 |
| 0.697 | 600 | 3.102 | 21.5 | 6.22 |
| | 700 | 2.987 | 25.5 | 6.17 |
| | 800 | 2.872 | 30.6 | 6.12 |
| 1.000 | 600 | 2.348 | 22.5 | 6.37 |
| | 700 | 2.263 | 26.0 | 6.38 |
| | 800 | 2.177 | 30.2 | 6.38 |

*Table 5*

**$\rho$, $\beta_S$ and $R$ for the $PbCl_2-CsCl$ mixture**

| $X_{CsCl}$ | $t$ °C | $\rho$ g$\cdot$cm$^{-3}$ | $\beta_S \cdot 10^{12}$ cm$^2\cdot$dyne$^{-1}$ | $R$ (mks units) |
|---|---|---|---|---|
| 0.000 | 600 | 4.799 | 13.1 | 6.76 |
| | 700 | 4.651 | 15.4 | 6.68 |
| | 800 | 4.503 | 18.3 | 6.59 |
| 0.236 | 600 | 4.216 | 18.4 | 6.51 |
| | 700 | 4.078 | 21.8 | 6.43 |
| | 800 | 3.939 | 26.0 | 6.35 |
| 0.452 | 600 | 3.752 | 23.9 | 6.31 |
| | 700 | 3.618 | 28.3 | 6.26 |
| | 800 | 3.485 | 33.9 | 6.20 |
| 0.650 | 600 | 3.402 | 24.9 | 6.42 |
| | 700 | 3.281 | 29.4 | 6.38 |
| | 800 | 3.160 | 34.9 | 6.32 |
| 0.741 | 600 | 3.269 | 24.3 | 6.50 |
| | 700 | 3.147 | 29.0 | 6.45 |
| | 800 | 3.025 | 34.9 | 6.39 |
| 1.000 | 600 | 2.824 | 25.6 | 6.55 |
| | 700 | 2.721 | 29.7 | 6.55 |
| | 800 | 2.619 | 34.7 | 6.55 |

Figures 4—6 reproduce the variation of $\beta_S$ versus the composition of three mixtures.

In figure 7 the variation with the molar fraction of the magnitude $\Delta\beta_S$ (computed using the relation [*]):

$$\Delta\beta_S = \beta_{S(\text{exp})} - \beta_{S(\text{ideal})} \tag{5}$$

is represented together with the excess molar volume $V^E$ (computed from Lantratov's [5] and Bloom's [4] data), the heat of mixing ($\Delta H^M$) (according to McCarty [7]), the deviations from additivity of the equivalent conductivity $\left(\dfrac{\Lambda - \Lambda_0}{\Lambda_0}\right)$ according to data in

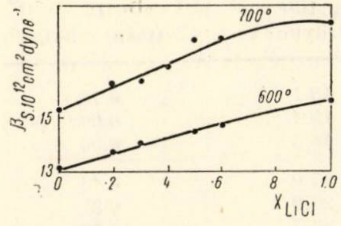


Fig. 4. — The adiabatic compressibility ($\beta_S$) versus the composition of $PbCl_2 - LiCl$ mixture.

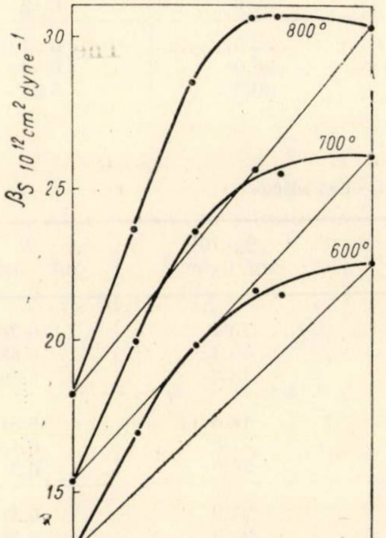


Fig. 5. — The adiabatic compressibility ($\beta_S$) versus the composition of $PbCl_2 -$ RbCl mixture.

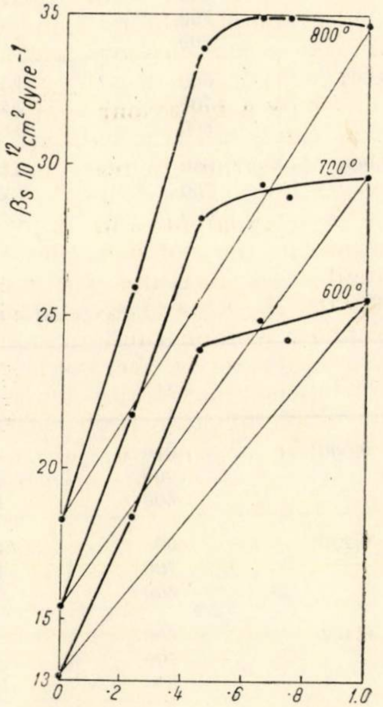


Fig. 6. — The adiabatic compressibility ($\beta_S$) versus the composition of $PbCl_2 - CsCl$ mixture.

---

[*] The magnitude $\Delta\beta_S = \beta_{S(\text{exp})} - (X_1\beta_{S1} + X_2\beta_{S2})$ is different from the excess adiabatic compressibility $\beta_S^E = \beta_{S(\text{exp})} - (\varphi_1\beta_{S1} + \varphi_2\beta_{S2})$; $X_1$, $X_2$ are the molar fractions, $\varphi_1$, $\varphi_2$ the volume fractions and $\beta_{S1}$, $\beta_{S2}$ the adiabatic compressibilities of pure components.

[7] F. G. McCarty and O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3846 (1964).

H. Bloom's paper[8] and the fusion diagrams[9] for the three systems studied in the present paper and the systems $PbCl_2-NaCl$, $PbCl_2-KCl$ the compressibility of which was determined by us previously. All magnitudes in figure 7 are given for a temperature of about 700°.

The change of the compressibility deviation ($\Delta\beta_S$) for the system $PbCl_2-CsCl$ with composition for different temperatures is given in figure 8.

Finally, the variation of molecular velocity of ultrasounds $R$ versus the composition of the three systems studied in this paper are represented in figure 9.

## DISCUSSION

From data obtained in this paper (Figs. 4–7) as well as in the previous paper[1] an evident parallelism between the deviations of the adiabatic compressibility from the additivity rule and deviations from ideality of other physicochemical properties as the molar volume, the heat of mixing, the free enthalpy (which is not represented in figure 7 but presents a behaviour similar to that of the heat of mixing[10, 11]) and electric conductivity, could be established. As easily seen in figure 7, all these deviations increase as the cation radius increases. The inversion of the $V^E$ curves for $PbCl_2-KCl$ and $PbCl_2-RbCl$ mixtures is believed to be only apparent and due to the utilisation of two sources for the experimental data of densities. The deviations from ideality are relatively small in the mixtures with Li and Na and become important in mixtures with K, Rb and Cs on the phase diagrams of which the formation of complex combinations in solid state is indicated. The highest deviations are noticed in the $PbCl_2-CsCl$ system; its fusion diagram shows a pronounced maximum indicating that a complex combination more stable in liquid state than combinations appearing in other systems is formed. The maxima of the compressibility deviations ($\Delta\beta_S$) generally occur on the concentration regions where the maxima occur also on the phase diagrams.

It is very likely that the deviations from additivity of the adiabatic compressibility should be in direct relation with the excess volume. It was established that the mixing of molten salts is generally accompanied by a volume increase which, in our opinion, could be ascribed to the increase of hole percentage in the mixture compared with the additive value; in this way could be explained the deviation of adiabatic compressibility occurring in $PbCl_2-LiCl$ and $PbCl_2-NaCl$ systems, the phase diagrams of which indicate no complex combination. In complex combinations forming mixtures, the additional increase of molecular

---

[8] H. Bloom, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 389 (1963).

[9] N. K. Voskresenskaya, N. N. Evseeva, C. I. Berul and I. P. Vereschetina, "Spravotchnik po plavkosti sistem iz bezvodnikh neorganicheskikh solei", vol. 1, Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moscow-Leningrad, 1961, pp. 268, 363, 467, 531 and 556.

[10] M. F. Lantratov and A. F. Alabishev, *Zhur. priklad. Khim.*, **3**, 263 (1953).

[11] B. F. Markov, I. K. Delimarsky and I. D. Panchenko, *Zhur. fiz. Khim.*, **28**, 1987 (1954).

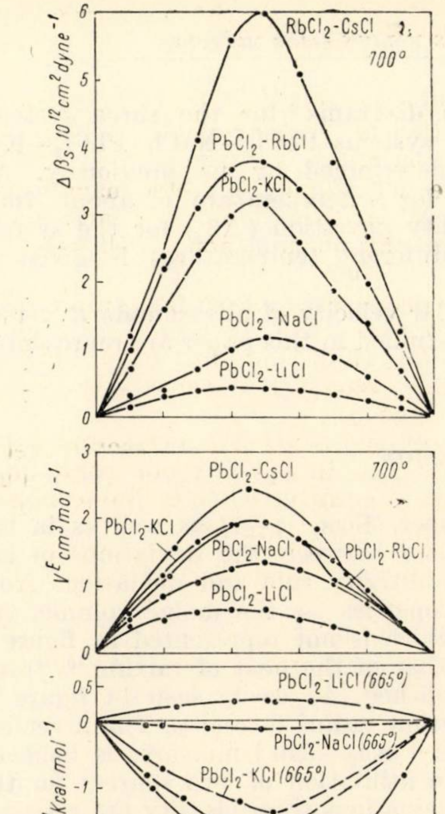


Fig. 7. — The deviations of adiabatic compressibility ($\Delta\beta_S$), excess volume ($V^E$), heat of mixing ($\Delta H^M$), the percentage deviation of equivalent electric conductivity $\left(\frac{\Lambda - \Lambda_0}{\Lambda_0}\right)$ and the fusion diagram versus molar fractions of alkali halides for the molten binary mixtures $PbCl_2-XCl$ (X = Li, Na, K, Rb, Cs).

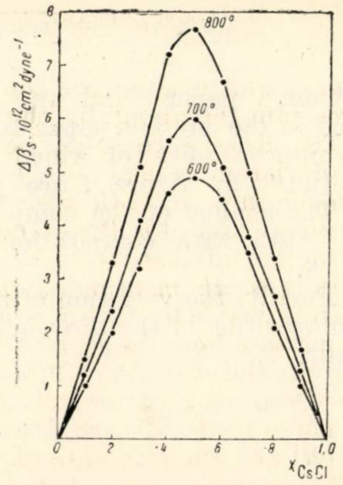


Fig. 8. — The deviations of adiabatic compressibility ($\Delta\beta_S$) depending on temperature for the mixture $PbCl_2-CsCl$.

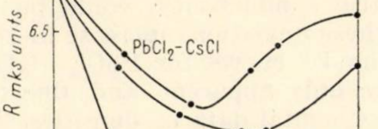


Fig. 9. — Molecular ultrasound velocity variation versus the molar fractions of $PbCl_2-LiCl$, $PbCl_2-RbCl$ and $PbCl_2-CsCl$ mixtures.

volume as well as adiabatic compressibility is produced by the structural changes brought about by the formation of complex ions.

The direct correlation between the excess volume and compressibility deviation results also from the dependence of these magnitudes on temperature. In both cases the deviations from additivity increase as temperature rises : for the excess volume this phenomenon is well known [5] while for the adiabatic compressibility it follows from figure 8.

It is worth mentioning that all regularities stated for compressibilities are valuable for the ultrasonic velocities : their deviations from additivity increase from the system $PbCl_2-LiCl$ (Fig. 1) to the system $PbCl_2-NaCl$. [1] In the case of complex-forming systems the velocity isotherms present well-marked minima (Figs. 2 and 3).

There is also a correlation between the molecular ultrasound velocities ($R$) and the structure of the mixtures : in the mixture containing LiCl the molecular sound velocity is about additive while in the mixtures with RbCl and CsCl well-marked minima occur (Fig. 9).

Revue Roumaine de Chimie, 13. 265–273 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 275–280 (1968)

# REACTIONS IN SOLID MEDIA

## KINETICS OF THE FORMATION OF THE MIXED OXIDE $CoO \cdot Al_2O_3$ FROM A POWDER MIXTURE

D. CISMARU and STELA ZERVUDIS

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received July 14, 1967*

The kinetics of the reaction between CoO and $Al_2O_3$ was studied and its mechanism was deduced.

The cobaltic oxide + alumina reaction was studied by many authors. [1–10] Their works contain however no data on the reaction kinetics, yet some [4–10] are dealing with the reaction mechanism either measuring the diffusion coefficients of the $Co^{2+}$ ion, or by radioactive tracers, artificial or natural labelling.

Hedvall and Leffler [3] have shown that the reactivity of $Al_2O_3$ in the presence of CoO increases in the temperature range where the change into $\alpha Al_2O_3$ occurs. This result of the reactivity increase in some solid substances during the change of state was found also by Hedvall and coworkers, not only for this reaction but for a series of reactions with other solid substances.

As concerns the mechanism of the reaction between CoO and $Al_2O_3$, Schmalzried [8–10] studying the reaction at temperatures of 1400° with platinum wire labelling and with natural labelling (poly- and monocrystal state) between the two oxides, reached the conclusion that CoO is transferred as gas at the limit of the phase of the product resulting from the reaction with aluminium oxide, reacting here with $Al_2O_3$ and giving the spinel. From the values of the autodiffusion coefficient of cobalt the

---

[1] H. WERNER-TROMNAU, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol. Ab., A.B.*, **68**, 349 1934).

[2] G. MATTO and L. PORSERINI, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 280 (1929).

[3] A. J. HEDVALL and L. LEFFLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **234**, 235 (1937).

[4] K. LINDER, *Z. phys. Chem.* (N.F.), **6**, 162 (1956).

[5] H. SCHMALZRIED, *Z. phys. Chem.* (N.F.), **25**, 178 (1960).

[6] H. SCHMALZRIED, *Z. phys. Chem.* (N.F.), **28**, 203 (1961).

[7] A. MARKEL and H. SCHMALZRIED, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **32**, 76 (1962).

[8] H. SCHMALZRIED, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **33**, 111 (1962).

[9] W. ROGOLA and H. SCHMALZRIED, *Naturwiss.*, **50**, 593 (1967).

[10] H. SCHMALZRIED, *Ber. dtsch. keram. Soc.*, **1**, 11 (1965).

conclusion resulted that the reaction rate is mainly determined by the diffusion of the aluminium ions in the reaction product.

Therefore, in accordance with Schmalzried, the reaction mechanism might be represented as follows.

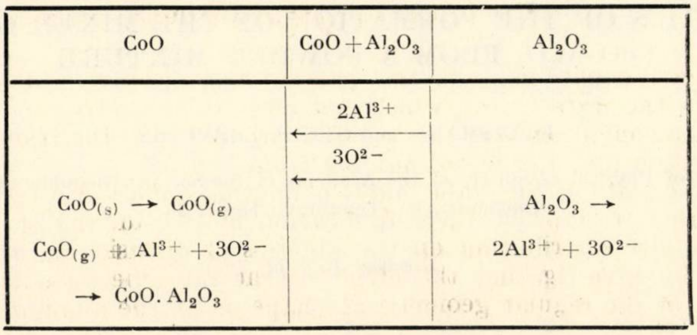


Fig. 1. — Diagram of the CoO + $Al_2O_3$ reaction.

Tests with artificial labelling (platinum wire between reactants) or natural labelling (polycrystal CoO and monocrystal $Al_2O_3$) have shown that at temperatures below and equal to 1400° the reaction should indeed proceed in accordance with this diagram. This diagram represents a general mechanism of reaction in the indicated cases. However, it must be pointed out that at lower temperatures, the gasification speed of the CoO might be negligible and therefore the mechanism undergoes changes. On the other hand this mechanism refers to single-size test conditions. In case of reactions between solids in powder, a univocal quantitative treatment for clearing up the reaction mechanism is difficult, but such reactions are most important from a technical point of view and consequently, the tests for determining the mechanism of the reaction are worth considering. The kinetic method may be used successfully in these cases. It is to this end that we tried to find out the laws followed by the reaction between CoO and $Al_2O_3$ at high temperatures.

The kinetic tests for the quantitative treatment of the reactions of solid matters in powder resulted in some expressions for the reaction mechanism, based on the diffusion in the reaction product of one of the constituents.

From all the equations representing the phenomena [11-20] we will take into consideration the following:

---

[11] W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.*, **153**, 1 (1927).

[12] K. Dünwald and C. Wagner, *Z. phys. Chem.*, **B 24**, 53 (1934).

[13] K. L. Mampel, *Z. phys. Chem.*, **187**, A, 235 (1940).

[14] B. Serin and R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, **9**, 742 (1941).

[15] G. Segawa, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **56**, 59 (1948).

[16] A. M. Ghinstling and B. I. Brounstein, *Zhur. priklad. Khim.*, **23**, 1249 (1950).

[17] D. Cismaru, *Studii Cercet. Fiz. Acad. R. P. Română*, **3**, 435 (1955).

[18] S. Miyagi, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **59**, 132 (1951).

[19] K. Shinniki and T. Kubo, *J. Chem. Soc. Jap.*, in *Chem. Soc. (Kogya Kogaku Zashi)*, **57**, 617 (1954).

[20] R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010 (1961); **35**, 1137 (1961).

1) $1 + (1 - z)^{2/3} - 2\,(1 - z)^{1/3} = k_J t$ (Jander equation)

2) $1 - (1 - z)^{2/3} - 2/3\ z = k_G t$ (Ghinstling-Brounstein and Cismaru equation)

3) $z = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(- n^2 k_S t\right)$ (Serin-Ellickson equation)

In these equations, $z$ is the part of transformed matter or substance, $k$ is the rate factor, which includes also the diffusion coefficient of one of the constituents in the reaction product, $t$ is the reaction time, and in equation (3), $n$ is a full number from 1 to $\infty$.

These equations are valid only in limiting conditions and one has therefore tried to improve their application by considering the effect of the particle size distribution on the kinetics of diffusion in these reactions [21] or by investigating the effect of the ratio between the constituent rays, of the regular geometrical shape or of the amounts for each constituent. [22, 23]

It is obvious that the nearer we are to the theoretic premises which were the basis for inferring these equations, the better shall the results represent the reaction kinetics. The tests for the reaction $CoO + \alpha Al_2O_3$ aim at supervising the reaction evolution and the use of the kinetic data with fractions of approximately the same size considered in stoichiometric ratio, avoiding the influence of crystal changes during the reaction. If the reaction CoO with $Al_2O_3$ takes place through the gas state (gas CoO), the probability exists that the $Al_2O_3$ grains are attached on their whole surface, even if they are not fully covered in the solid state. Should this not be the case, the previously mentioned equations will not give us the reaction kinetics in a satisfactory way.

## EXPERIMENTAL

The alumina used for the mixture was prepared with active-neutral $Al_2O_3$, for chromatography (a MERCK product), by heating in a platinum cup, at 1200°, till constant weight.

The cobalt oxide was prepared from $Co_3O_4$ (a MERCK product), by calcination at 1000° in a nitrogen atmosphere. For both oxides the size passing through the 10000 mesh/sq. cm sieve was used. Both the aluminium and the cobalt in the two oxides were proportioned, then a mixture of 1 mol/1 mol was prepared and made homogeneous by stirring during 24 hours. The mixture was pressed in tablets, 1 gr and 12 mm in diameter each, at a pressure of 3100 kg/sq. cm. The homogeneity of the tablets was checked by proportioning the cobalt and the aluminium. The samples were heated in a platinum crucible, in a quartz tube inserted into an electric oven, at fixed intervals and temperatures.

---

[21] R. I. Gallagher, "5-th Intern. symposium on the reactivity of solids", Munich, 1964, p. 192.

[22] W. Komatsu, "5-th Intern. symposium on the reactivity of solids", Munich, 1964, p. 182.

[23] J. Hlavác, "Proc. of 4-th International symposium on the reactivity of solids", Amsterdam, 1960, p. 129.

Purified nitrogen passed the quartz tube in a reduction column, with Cu heated at 400° and then was dried in drying flasks with concentrated $H_2SO_4$, $CaCl_2$ and $Mg(ClO_3)_2$. The temperature was measured by a Pt – PtRh thermocouple, welded near the samples. The reaction temperature kept constant, with a difference of ± 2.5°.

At the end of the time scheduled for the reaction, the quartz pipe was removed from the oven and cooled, without stopping the nitrogen stream. Further, the crushing to powder of the tablets in a mortar and the separation of the CoO, which did not react, from the alumina, which did not react, and from the spinel, took place, by treatment with HCl 1 : 1 and filtering. The $Co^{2+}$ from the CoO which did not react in the spinel remained in the filtrate.

The cobalt was dosed (titrated) with αα′ dipyridil[24] and the amount of CoO, transformed into spinel was calculated.

## RESULTS

The results obtained were used for the calculation of the constant of the reaction rate $k$ in the 3 equations: Jander ($k_J$), Ghinstling-Brounstein-Cismaru ($k_G$) and Serin-Ellickson ($k_S$) as shown in table 1.

*Table 1*

**Data for the reaction $CoO + Al_2O_3$**

| Temperature °C | Reaction time, min. | $z$ | $k_J$ $10^6$ | $k_G$ $10^6$ | $k_S$ $10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 900° | 60 | 0.91 | — | — | — |
| | 180 | 1.82 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| | 300 | 2.34 | 0.30 | 0.27 | 0.26 |
| | 360 | 3.28 | 0.39 | 0.33 | 0.28 |
| | 420 | 3.50 | 0.36 | 0.30 | 0.28 |
| | 540 | 4.07 | 0.37 | 0.30 | 0.27 |
| | | | M : 0.372 | M : 0.30 | M : 0.28 |
| 1000° | 60 | 3.46 | 2.70 | 2.10 | 1.90 |
| | 180 | 6.28 | 2.50 | 2.40 | 2.00 |
| | 300 | 10.36 | 4.20 | 4.13 | 3.20 |
| | 360 | 11.00 | 4.00 | 4.00 | 2.80 |
| | 420 | 12.05 | 4.20 | 4.00 | 3.00 |
| | 540 | 14.36 | 4.70 | 4.00 | 3.10 |
| | | | M : 3.70 | M : 3.43 | M : 2.66 |
| 1050° | 60 | 5.10 | 5.00 | 5.00 | 3.70 |
| | 180 | 10.27 | 6.00 | 7.00 | 6.00 |
| | 300 | 14.16 | 8.20 | 8.16 | 6.20 |
| | 360 | 15.56 | 8.30 | 8.16 | 6.30 |
| | 420 | 17.00 | 8.30 | 8.16 | 6.50 |
| | 540 | 18.60 | 8.40 | 8.00 | 6.00 |
| | | | M : 8.25 | M : 7.90 | M : 6.20 |

M$^{\alpha}$ = average

[24] Th. Pirtea, D. Crivăţ and E. Blănaru, *Anal. Şti. Univ. Bucureşti, seria Şt. Nat.-Chim.*, **11**, 97 (1962).

By applying the Arrhenius equation

$$k = Ae^{-E/RT}$$

the activation power of the system could be determined. The values of $k$ in the Ghinstling-Brounstein-Cismaru ($k_G$) and Serin-Ellickson ($k_S$) equations were used.

*Table 2*

**The values of $1/T$, $\log k$ and $E$**

| Temperature °C | $1/T\ 10^4$ | $\log k_G + 7$ | $E$ cal/mol | $\log k_S + 6$ | $E$ cal/mol |
|---|---|---|---|---|---|
| 1173 | 8.52 | 0.5705 | | 0.4771 | — |
| 1273 | 7.85 | 1.6053 | 64,700 | 1.4249 | 57,600 |
| 1323 | 7.55 | 1.8976 | | 1.7924 | |

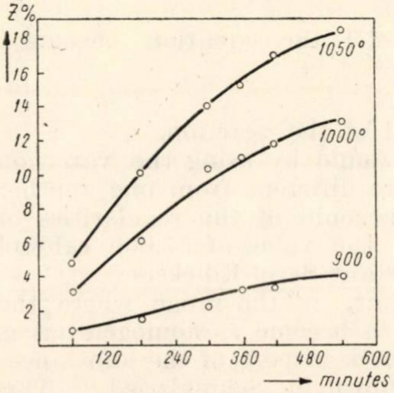


Fig. 2. — Diagram $z$ %-time in minutes for various temperatures.

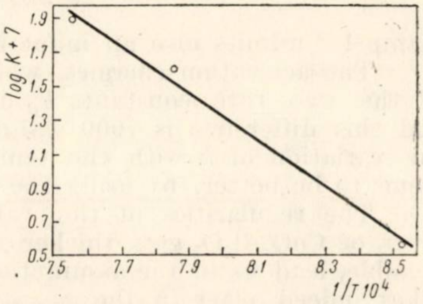


Fig. 3. — Dependence of the speed constant $k_G$ on the temperature.

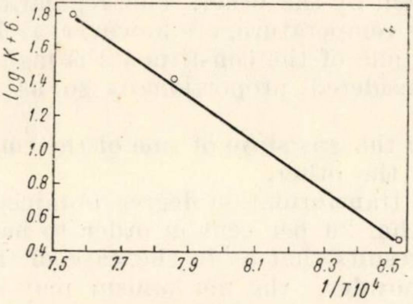


Fig. 4. — Dependence of the speed constant $k_S$ on the temperature.

The activation energy resulting from the variation of the rate constant when applying the two equations : Ghinstling and Serin-Ellickson, are 64,700 cal/mol and 57,600 cal/mol.

## DISCUSSIONS

Examining the results obtained we find that the reaction in the $CoO + Al_2O_3$ mixture, in the form of pressed powder, from 900° to 1050° is fully characterised by the diffusion equations. The three equations : Jander, Ghinstling-Brounstein-Cismaru and Serin-Ellickson, can perfectly be applied. If we are referring to the regularities of the rate constant values, we find that these are comparable to the three equations. Larger deviations as to the average constant may be found for the first 3 reaction hours, this meaning that the 3 equations are no more valid in this range. In a previous work[17] we emphasized that for the beginning of the reaction and namely in the first period, when the concentration of the reaction product — in our case $CoO—Al_2O_3$ — keeps constant on the surface of one constituent, the equation to be applied is the following :

$$kt = 1 - (1 - z)^{1/3} \tag{4}$$

and Ghinstling [23] shows that in case $z \ll 1$ the equation becomes :

$$kt = z \tag{5}$$

Mampel [13] admits also an induction period of the reaction.

The activation energies, which were found by using the variation of the two rate constants $k_G$ and $k_S$, are different from one another and this difference is 7000 cal/mol. On account of the regularities of the variation of $k$ with the temperature, the value of 57,600 cal/mol seems to be better, by using the rate constant Serin-Ellickson.

The regularities of the rate constant, in the range where the layer of $CoO.Al_2O_3$ gets thicker in order to become as homogeneous as possible, lead us to the assumption that the transport of the substances takes indeed place in the gas state as shown by Schmalzried. [10] This assertion is emphasized by the fact that the size of the grains of the two constituents has been chosen approximately equal. But at the same time the ratio of the two constituents of 1 : 1 mol, cannot lead to the covering of a constituent by the other. The regularities of the rate constants, for the same temperature, are however at least equal to those obtained in the case one of the constituents is made of spherical grains and the other is considered proportionally so as to cover the whole spherical surface.

In our case only the gas state of one of the constituents may cover the whole surface of the other.

As concerns the transformation degree obtained by us, we consider it sufficient if it reaches 20 per cent in order to have an accurate indication. Therefore it results that as in the case of the reactions between solid substances in powder, the mechanism may be inferred by closely examining the application as strictly as possible of the kinetic law followed by the reaction.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 281–289 (1968)

# SIGNIFICANT-STRUCTURES THEORY

## THERMODYNAMIC EXCESS FUNCTIONS FOR MOLTEN METAL-METAL SALT SYSTEMS

RODICA VÎLCU and C. MISDOLEA

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
str. Galaţi, 31

*Received July 17, 1967*

The thermodynamic excess functions of the molten Na—NaCl and Na—NaBr systems were computed in the miscibility ranges of the components corresponding to 1068°K, temperature from the phase diagrams obtained by Bredig *et al.* By comparing our computed data of the Gibbs free excess energies and excess entropies obtained by adapting the significant structure theory to these systems, with the Pitzer values as deduced from solubility data, the authors found a satisfactory concordance as well as a proof of the form attributed to the partition function in each of the binary systems under consideration.

The systems formed by a metal in the liquid state and a molten salt of the same metal, present a continuous transition from the metallic to the non-metallic character in proportion to their composition as determined by the reciprocal solubility of the components.

The studies of metal solubilities in molten salts, as well as the problem of the interactions between the components of such a solution do not constitute recent preoccupations; they include previous remarks of Lorenz,[1] Nernst,[2] Drossbach,[3] etc. These considerations were mentioned by Cubicciotti[4] in a more comprehensive account on the metal-metal's salt systems, as well as by Ukshe and Bukun.[5] One of the most important reasons of the researches made in this domain is the necessity to elucidate the dissolution process of metals in salts.

In order to explain the mechanism of the reciprocal solubility of certain components of the metal-metal's salt system, some models were proposed. The various standpoints of these models could be summed up as follows : in the process there are formed

---

[1] R. Lorenz and W. Eitel, "Pyrosole", Akademie-Verlag, Leipzig, 1926, p. 48.

[2] W. Nernst, "Theoretische Chemie", 8th-10th eds., Stuttgart, 1921, p. 468.

[3] P. Drossbach, "Elektrochemie geschmolzener Salze", Springer Verlag, Berlin, 1938, p. 267.

[4] D. Cubicciotti, *U.S. At. Energy Comm. Document.*, MDDC—1058 (1946).

[5] E. A. Ukshe and N. G. Bukun, *Russ. Chem. Rev.* (English Transl.), **30**, 90 (1961).

1. a reduced salt
2. non-ionized metal atoms
3. ions common to the salt and electrons in solution.

The actual situation is found among these bordering cases. Recent researches in the domain of metal-metal's salt solutions are attributed to Pitzer, [6] who considers the liquid mixture of an alkaline metal with its halogenated salt as containing two negative species, namely the salt negative ions and the metal valency electrons, as well as the positive ions due to the salt dissociation and to the metal having lost its valency electrons. The negative species occupy the "liquid lattice" holes (analogous to the *F* centers in the solid state). This organization concept of the system particles, together with considerations on their movements, allowed to discuss its thermodynamic characteristic and to estimate the excess functions in some situations. The qualitative theory developed by Pitzer was ascertained by the authors with the help of the solubility data and of some empirically determined parameters.

The miscibility domain of a metal-metal's salt system components is generally rather limited ; for alkaline metals associated with various alkaline halides, the studies of Bredig *et al.* [7] emphasized — by the equilibrium diagrams between phases — the miscibility degree of metals with their halides for various compositions and temperatures. For instance, in the case of the Na—NaCl and Na—NaBr systems — which constitute the subject of this paper —, the blending range between the components is symmetrical in regard to the composition. The miscibility is total, at temperatures near the melting point and in diluted solutions only (this statement is valid for the metal dissolved into a small amount of the molten salt, as well as for a small molar fraction of the salt in the solutions). As the difference between the molar fractions of the blend components becomes smaller, the complete miscibility range is displaced towards higher temperatures : when the molar fractions are equal, the separation zone between the two liquid phases vanishes for the Na—NaCl system at about 1353°K, and for the Na—NaBr system at about 1300°K. [8,9] The phase diagrams point out the absence of an intermediate solid phase. This element is moreover common to all the solutions formed by a metal and its own salt.

The models elaborated for the metal-metal's own salt system lead only to semi-quantitative considerations as to their behaviour. By taking into account the absence of a quantitative theory in this domain, we propose to adapt the significant structures theory so as to characterize by statistical methods the behaviour of this category of solutions. The theory was successfully applied, both to the molecular liquids for which it was elaborated by Eyring *et al.*, [10] and to the ionic liquids [11,12] and the metals in the liquid state. [13]

---

[6] K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2025 (1962).

[7] M. A. Bredig and H. R. Bronstein, *J. Phys. Chem.*, 64, 64 (1960).

[8] M. Blander "Molten Salt Chemistry", Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1964, p. 367, 373.

[9] Lumsden "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures", Academic Press, London and New York, 1966, p. 293.

## COMPUTATIONS AND RESULTS

Thermodynamic excess functions were calculated for the Na−NaCl and Na−NaBr systems in the liquid state, at 1068°K. At this temperature, the component miscibility is limited; the equilibrium diagrams between the system phases [7,9] point out the existence of diluted solutions of metal in salt or of salt in metal. Consequently, excess functions could be calculated for two extreme molar fractions of the solution components: for the metal dissolved at a small molar fraction and for the metal in a predominant quantity as against the molten salt in the solution.

The Gibbs excess free energy $G^E$ of the binary solution metal-metal's salt in melted state, can be expressed as follows as a function of the statistic elements of the systems:

$$G^E = RT\,(X_1 \ln Z^{(s)} + X_2 \ln Z^{(m)} - \ln Z) \tag{1}$$

where $X_1$ and $X_2$ are the molar fractions of the salt and metal in the solution.

The partition functions of the pure components $Z^{(s)}$ (the salt partition function) and $Z^{(m)}$ (the metal partition function) can be expressed by a reduced equation, in a logarithmic form:

$$\ln Z^{(s)} = \frac{2}{X^{(s)}}(\sigma_1^{(s)} + \sigma_2^{(s)}) + \left(1 - \frac{1}{X^{(s)}}\right)(\gamma^{(s)} + \ln X^{(s)}) \tag{2}$$

and

$$\ln Z^{(m)} = \frac{1}{X^{(m)}}(\sigma_1^{(m)} + \sigma_2^{(m)}) + \left(1 - \frac{1}{X^{(m)}}\right)(\gamma^{(m)} + \ln X^{(m)}) \tag{3}$$

where $X^{(s)}$ represents the ratio between the molar volume of the ionic liquid at the operating temperature ($V^{(s)}$) and the molar volume of the solid at the melting point ($V_s^{(s)}$). An analogous definition is valid for the $X^{(m)}$ quantity as referred to the metal in the system:

$$X^{(s)} = \frac{V^{(s)}}{V_s^{(s)}}; \quad X^{(m)} = \frac{V^{(m)}}{V_s^{(m)}}$$

---

[10] H. Eyring, T. Ree and N. Hirai, *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.*, **44**, 683 (1958).

[11] C. M. Carlson, H. Eyring and T. Ree, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 649 (1960); **46**, 333 (1960).

[12] R. Vîlcu and C. Misdolea, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3414 (1966).

[13] T. R. Thomson, H. Eyring and T. Ree, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 336 (1960).

Symbols $\sigma$ and $\gamma$ are contracted notations for the following expressions :

$$\sigma_1^{(s)} \equiv \frac{E_s^{(s)}}{2RT} X^{(s)^{1/3}} - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta^{(s)}/T}\right) \tag{4}$$

$$\sigma_2^{(s)} \equiv \ln \left[ 1 + n^{(s)} (X^{(s)} - 1) \exp \left( - \frac{a^{(s)} E_s^{(s)}}{2n^{(s)} RT} \frac{X^{(s)^{1/3}}}{X^{(s)} - 1} \right) \right] \tag{5}$$

$$\gamma^{(s)} \equiv \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-h\nu^{(s)}/kT}} \frac{eV_s^{(s)}}{N} \right] \tag{6}$$

$$\sigma_1^{(m)} \equiv \frac{E_s^{(m)}}{RT} - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta^{(m)}/T}\right) \tag{7}$$

$$\sigma_2^{(m)} \equiv \ln \left[ 1 + n^{(m)} (X^{(m)} - 1) \exp \left( - \frac{a^{(m)} E_s^{(m)}}{n^{(m)} RT} \cdot \frac{1}{X^{(m)} - 1} \right) \right] \tag{8}$$

$$\begin{aligned} \gamma^{(m)} \equiv \ln \Bigg\{ & \left[ \frac{g (2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{eV_s^{(m)}}{N} \right]^2 X^{(m)} + \\ & + 2 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^{(m)} kT}{2h^2} \frac{e^{D/kT} - 1}{1 - e^{-h\nu^{(m)}/kT}} \cdot \frac{eV_s^{(m)}}{N} \Bigg\} \end{aligned} \tag{9}$$

Explanations concerning the above notations and the form attributed to the partition functions are to be found in previous papers.[12,13] The novelty of the chosen system requires however some additional remarks : all quantities with exponent (s) refer to the molten salt, while those with exponent (m) refer to the metal in the liquid phase. Therefore :

$E_s^{(s)}$ is the salt sublimation energy at the melting point,
$\theta^{(s)}$ is the characteristic temperature of vibration,
$n_h^{(s)}$ is the number of equilibrium positions accessible to a molecule which is added to the stablest position,
$a^{(s)}$ is an adjustable parameter.

The corresponding quantities for the metal $E_s^{(m)}$, $\theta^{(m)}$, etc., are similarly defined.

The notation used for abbreviating the partition function expressions make conspicuous, according to Eyring theory, the significant structures in the liquid : relation $\sigma_1$ gives the partition function of a solid expressed according to the function of the Einstein oscillator, with which are associated the freedom degrees due to the position degeneration of the molecules when they are jumping in the surrounding holes, as given by relation $\sigma_2$. The solid-like structure is found again completely in the sum $\sigma_1 + \sigma_2$, for both the molten salt and the metal. The gas-like structure is given by the equation defining the symbol $\gamma$. For the ionic liquids, $\gamma^{(s)}$ expresses the intervention of the translation, rotation and vibration movements of the atoms in the diatomic molecule in its gas phase. The $\gamma^{(m)}$ structure differs from that of $\gamma^{(s)}$. The contribution of the metal atoms to the global partition function appears as similar to the contribution of the metal diatomic molecules (this last contribution is however ascertained by the existence of an extremely lose association, and therefore of a negligible value). The significances of the quantities appearing in equations $\gamma$ are :

$T$ — is the operating absolute temperature,
$m$ — is the mass of a salt molecule,
$m_1$ — is the atomic mass of the metal,
$m_2$ — is the mass of a diatomic molecule of metal.

$$D^{(m)} = \frac{D_0^{(m)}}{N}$$

$D_0^{(m)}$ — is the dissociation energy of a metal molecule,
$\nu^{(s)}$ — is the vibration frequency of the fundamental state,
$\nu^{(m)}$ — has a similar definition for the metal,
$I^{(s)}$ — is the moment of inertia of the diatomic gaseous salt molecule,
$I^{(m)}$ — has a similar definition for the metal,
$g$ — is the factor of electronic degenerescence of the metal atom,
$R$, $N$, $h$, $k$ and $e$ — are the well known universal constants.

The first two terms in the paranthesis of equation (1) represent the state sum of the metal-metal's own salt solution on the assumption of its ideal behaviour. The partition function of the non-ideal system $Z$, comprised in equation (1) is given, on the basis of the significant structure theory, by the following abridged equation :

$$Z = \left[\frac{(X_1 + X_2)\,!}{X_1\,!\,X_2\,!} (\overset{*}{Z}{}_g^{(s)})^{X_1\frac{V-Vs}{V}} (\overset{*}{Z}{}_s^{(s)})^{2X_1\frac{Vs}{V}} (\overset{*}{Z}{}_g^{(m)})^{X_2\frac{V-Vs}{V}} (\overset{*}{Z}{}_s^{(m)})^{X_2\frac{Vs}{V}}\right]^N \qquad (10)$$

which consists of : a mixing factor, two parts referring to the "solid-like" partition function, $\overset{*}{Z}{}_s^{(s)}$ and $\overset{*}{Z}{}_s^{(m)}$ and two parts of the "gas-like" partition function $\overset{*}{Z}{}_g^{(s)}$ and $\overset{*}{Z}{}_g^{(m)}$. The state sum of the resulting solutions with various proportions between their components, cannot be expressed by simply juxtaposing the partition of the component liquids, taken in their proper proportions. They have a hybrid formulation preserving the component individualities, that the solution contains, by maintaining in the expression of ($Z$) some component structural quantities (the mass, the vibration frequency of the atoms in the molecule, the moment of inertia) and, on the other hand, by introducing into the partition function the relation of the solution quantities proper to the mixture. These macroscopic quantities appearing as quantities, pertaining to the whole system are : the molar volume of the liquid, the molar volume of the solid at the m.p., the sublimation energy. The quantities marked by an asterisk emphasize the particularities of the state sum and show the complex character of the partition function proper to any component of the mixture. For instance, $\overset{*}{Z}{}_g^{(s)}$ the state sum, is the part attributed to the gas-like molecules of the molten salt in the binary mixture metal-salt. All other quantities marked by an asterisk may be defined in a similar manner with the help of the above mentioned notations.

The computation of the enthalpy of mixing and of the excess entropy for the chosen systems imply the same considerations on the partition functions of the components and on the global state sum of the system. The excess enthalpy is given by the well-known statistical expression adapted to the metal-salt system:

$$H^M = RT^2\left[\frac{\partial \ln Z}{\partial T} - \left(X_1 \frac{\partial \ln Z^{(s)}}{\partial T} + X_2 \frac{\partial \ln Z^{(m)}}{\partial T}\right)\right] \tag{11}$$

The excess entropy results directly from the free energy and from the excess enthalpy according to the equations of the classical thermodynamics.

The values of the excess thermodynamic functions, calculated according to the significant structure theory are given, for 1068°K, in table 3 (Na—NaCl system) and in table 4 (Na—NaBr system), for molar fractions corresponding to a total component miscibility. The first two tables give only auxiliary computing data: Table 1 gives structure and thermodynamic data used in computations, [11] while the table 2 gives the molar volumes of pure components at 1068°K, as deduced from experimental densities. [14, 15]

*Table 1*

**Structural and thermochemical data for the pure components**

| Rate | Units | Na[1] | NaCl[2] | NaBr[2] |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | — | 30 | 9 | 7 |
| $a$ | — | 0.0060 | 0.100 | 0.053 |
| $E_s$ | cal/mol | 25750 | 56070 | 51910 |
| $V_s$ | cc/mol | 24.17 | 30.19 | 36.02 |
| $I$ | g/cm$^2$ | $1.810 \times 10^{-38}$ | $1.291 \times 10^{-38}$ | $1.856 \times 10^{-38}$ |
| $\theta$ | °K | 93.75 | 215 | 145 |
| $\nu$ | sec$^{-1}$ | $4.777 \times 10^{12}$ | $1.140 \times 10^{13}$ | $9.060 \times 10^{12}$ |

*Table 2*

**Molar volumes of the pure components at 1068°K**

| | Na[3] | NaCl[4] | NaBr[4] |
|---|---|---|---|
| Volume (cc) | 30.196 | 37.531 | 43.946 |

*Table 3*

**Excess thermodynamic fnnctions for the Na — NaCe system at 1068° K**

| $X_2$ | $G^E$ cal/mol | | $TS^E$ cal/mol | | $H^M$ cal/mol |
|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | exper.[6,7] | calc. | exper.[6,7] | |
| 0.979 | 377 | 161 | 51 | 81.2 | 428 |
| 0.021 | 344 | 174 | 111 | 87.6 | 455 |

---

[14] E. Goltsova, *Teplofiz, Vysokih Temperatur, Akad. Nauk SSSR* 4, 68 (1966).

[15] S. Zuca and L. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, (under press).

Besides the computed data, tables 3 and 4 contain comparison values for the excess free energy and for the mixing enthalpy, the values of which we determined from Pitzer's consideration[6] and from the solubility data, experimentally obtained for these substances by Bredig *at al.*[7]

Table 4

**Excess thermodynamics functions for the Na – NaBr system at 1068°K**

| $X_2$ | $G^E$ cal/mol |  | $TS^E$ cal/mol |  | $H^M$ cal/mol |
|---|---|---|---|---|---|
|  | calc. | exper.[6,7] | calc. | exper.[6,7] |  |
| 0.979 | 249 | 150 | 91 | 74.8 | 340 |
| 0.021 | 213 | 152 | 135 | 77 | 348 |

By taking into account the manner in which the coefficient of activity $\gamma_i$ of a component $i$ in the system, depends on its partially molar free energy $\overline{G}_i^E$ :

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \tag{12}$$

and by assuming — as Pitzer[6] did — a regular behaviour of the metal-salt solutions, the logarithm of component $i$ coefficient of activity can equally be expressed as follows :

$$RT \ln \gamma_i = \Delta\mu_i^0 (1 - X_i)^2 \tag{13}$$

where $\Delta\mu_i^0$ represents the excess chemical potential at a zero concentration or the difference between the chemical potential, of the solute and that of the solvent in the standard state. The combination of equations (12) and (13) establish the direct relation between the excess partially molar free energy and the excess chemical potential, the latter being estimated with the help of the coefficients of activity as deduced from solubility data :

$$\overline{G}_i^E = \Delta\mu_i^0 (1 - X_i)^2$$

The $\Delta\mu_i^0$ values as tabulated by Pitzer for both the salt and the metal are given by relations

$$\Delta\mu_{\mathrm{NaCl}}^0 = 15.3 - 7.0 \times 10^{-3}\ T \quad \text{(kcal/mol)} \tag{14 a}$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{NaBr}}^0 = 13.7 - 6.0 \times 10^{-3}\ T \quad \text{(kcal/mol)} \tag{14 b}$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{Na}}^0 = 18.1 - 9.0 \times 10^{-3}\ T \text{ (kcal/mol) in the Na}-\text{NaCl system.} \tag{14 c}$$

In the particular case of the considered binary systems, equations (14) may be expressed, for the molten salt, as follows :

$$\overline{G}^{E(s)} = \Delta\mu^{0(s)} X_2^2 \tag{15}$$

where $X_2$ is the molar fraction of the metal, and likewise for the metal in the solution

$$\overline{G}^{E(m)} = \Delta\mu^{0(m)} X_1^2 \tag{16}$$

where $X_1$ is the molar fraction of the salt.

The Gibbs excess potential of the binary system is formed by the partially molar excess potentials of the components considered in proportion to the molar fractions in the mixture :

$$\overline{G}^{E} = X_1 \overline{G}^{E(s)} + X_2 \overline{G}^{E(m)} \qquad (17)$$

The values computed for the Na—NaCl and Na—NaBr systems, by means of this equation are listed in tables 3 and 4 as comparison data for the excess potentials, computed according to the significant structure theory (1). Analogously, by taking into account the thermodynamic particularities of the excess entropy, we also obtained comparison values for the excess entropy we had computed with the help of the Eyring model. The values obtained for excess entropies of the systems under study, though not equal to zero, are very small (being of the order of $10^{-1}$—$10^{-2}$ cal/deg. mol) ; the similarity attributed to these systems with regular solutions is therefore indicated.

## DISCUSSIONS

The significant structures theory, adapted to the metal-metal's salt systems, brings equally an important contribution to the thermodynamic characterization of these binary solutions to which the statistic models of the liquid state have not yet been extended. The nature of those system components required some adjusting to the Eyring theory : the partition function of the mixture was obtained by coupling the partition function of an ionic liquid [12] with the own state sum of a metal in the fusion state. [13]

It is to be expected that the macroscopic quantities of the binary system, which appear in the expression of the partition function $Z$, should present deviations from the additivity of the specific quantities of the individual substances. The interaction between the various components of the system is clearly reflected by the sublimation energy value of the mixture. The difference of the interactions between a molten salt and a metal in liquid state on the one hand and the interactions occurring between ionic liquids [12] on the other hand led us to establish the following formula of the sublimation energy $E_s$ for the metal-salt mixture :

$$E_s = X_1E_s^{(s)} + X_2E_s^{(m)} - X_1 \left[E_s^{(s)} - (E_s^{(m)} + E_s^{(\text{anion})})\right] \qquad (18)$$

$$- X_2 \left[E_s^{(s)} - (E_s^{(m)} + E_s^{(\text{anion})})\right] \qquad (18')$$

If the salt quantity is predominant, the second alternative of the equation is to be applied. This formula implies the consideration of the actual sublimation energy deviations of the mixture from its additive value since it takes into account the interactions between the ions in the system, with the exception of the interactions between anions, the contribution of which is negligible.

Even if the observed differences are not significant between the calculated values of the excess functions and the values deduced from solubility data, it is to be remarked that the mixture corrections were not applied to certain macroscopic quantities of the solution, such as: the solution volumes at the operating temperature and the solid volume of the mixture at the melting point. The computation of volume excesses could only be made when one possesses certain density data of the solutions. Wanting such experimental values, the binary system volumes were additively computed and so were the "a" and "n" quantities of the mixture. In spite of these approximations, the significant structure theory allows to treat quantitatively certain systems, difficultly treatable otherwise by means of theories elaborated for the liquid state conformably to models.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 281–289 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, 13, 291–295 (1968)

# LES CHALEURS DE MÉLANGE DANS LES SYSTÈMES BINAIRES DE SELS FONDUS

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA

Institut de chimie physique de l'Académie, Bucarest 13, str. Galați, 31

*Reçu le 11 septembre 1967*

Au cours des dernières années, les propriétés thermodynamiques des mélanges binaires de sels fondus ont fait l'objet d'une recherche systématique. La chaleur de mélange tient une place importante parmi les propriétés thermodynamiques. La chaleur de mélange est l'un des problèmes fondamentaux de la chimie des mélanges de sels fondus qui dépend de la dimension, de la charge et de la structure des ions qui font partie du système. Avec un calorimètre pour de hautes températures, nous avons été à même de déterminer la chaleur de mélange pour les systèmes suivants : $CsBr + CsCl$, $NaI + NaCl$ et $LiCl + KCl$, à de diverses concentrations. Pour le premier système nous avons obtenu des valeurs positives et pour les autres systèmes des valeurs négatives, en ce qui concerne la chaleur de mélange.

Au cours des dernières années, l'étude des chaleurs de mélange des systèmes binaires de sels fondus a été utilisée de plus en plus, comme une méthode de déterminer leur structure. Les résultats obtenus dans ce domaine ont été exposés dans les travaux publiés par Kleppa, Bloom, Flengas, Murgulescu et ses collab. A cause des difficultés expérimentales, cette méthode a été abordée récemment, après la mise au point de la fabrication des matériaux résistants à des températures hautes.

La détermination des fonctions thermodynamiques de mélange, notamment la chaleur de mélange, peut être effectuée calorimétriquement par des mesures directes ou indirectes. La détermination indirecte de la chaleur de mélange [1] implique l'évaluation d'une petite différence entre deux grandes valeurs parce que, en mesurant avec un calorimètre à chute, on est obligé d'inclure dans le calcul la chaleur de transformation de phase liquide—solide, chaleur qui est d'habitude de l'ordre des kilocalories. Même dans les mesures effectuées par Kleppa ,[2] où un sel est solide et l'autre est liquide, intervient en premier lieu une transformation solide—liquide et seulement après, le mélange des sels. Ces considérations ne sont valables que dans le cas où il n'y a pas des transformations allotropiques qui pourraient compliquer les mesures.

---

[1] H. Bloom et S. B. Tricklebank, *Austral. J. Chem.*, **19**, 187 (1966).

[2] O. J. Kleppa, *Rev. Sci. Instr.*, **37**, 164 (1966).

Les auteurs [1,2] ont utilisé de telles mesures, étant donné :

— la possibilité d'élargir le domaine des températures de travail ;

— la possibilité de travailler avec des substances qui requièrent des conditions spéciales de manipulation.

La détermination directe des chaleurs de mélange, en phase liquide, peut être effectuée à l'aide d'un calorimètre à hautes températures en mélangeant les deux sels que l'on a fondus séparément. Les techniques utilisées sont diverses, mais dans tous les cas on utilise une batterie de thermocouples différentiels. Le problème le plus difficile est celui de la détermination d'effets thermiques très petits à de hautes températures où l'on peut utiliser seulement des thermocouples à force thermoélectrique faible.

Pour résoudre le problème du mélange, Flengas [3] a réalisé un calorimètre sphérique qui peut être tourné avec 180 degrés. Afin de détecter les effets thermiques il a utilisé un amplificateur de courant continu.

Pour l'étude de la structure des mélanges binaires des sels fondus, nous nous proposons d'effectuer une étude systématique par voie calorimétrique. Dans le présent travail, nous donnons les résultats obtenus pour les systèmes : (Li + K)Cl, (I + Cl)Na et (Br + Cl)Cs.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a utilisé un calorimètre en platine du type isopéribolique,[4] décrit dans un autre travail. [5]

Les sels utilisés ont été séchés en étuve à 125° et ensuite fondus dans un four sous courant d'azote purifié. Leur provenance et leur pureté sont indiquées ci-dessous :

— chlorure de lithium, Erg.B.6., E. Merk ;

— chlorure de potassium, *p.a.* E. Merk ;

— chlorure de sodium, *p.a.* E. Merk ;

— iodure de sodium, D.A.B.6., E. Merk ;

— bromure de cæsium, The British Drug Houses Ltd ;

— chlorure de cæsium, The British Drug Houses Ltd.

Les sels ont été maintenus sur pentoxyde de phosphore anhydre sous vide.

## RÉSULTATS

Les valeurs obtenues pour les chaleurs de mélange à 860°, à l'aide du calorimètre décrit auparavant, [5] sont données au tableau 1 et sur les diagrammes de la figure 1.

---

[3] R. Baboian, B. Laing et S. N. Flengas, *Canad. J. Chem.*, **45**, 383 (1967).

[4] F. E. Wittig, N. P. L. Symposium N° 9 (1958), *Met. Chem.*, H.M.S.O. (1959), p. 1A, cité par H. A. Skinner, « Experimental Thermochemistry », vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 351.

[5] I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964).

I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, « Thermodynamics », 1er vol., International Atomic Energy Agency, Vienne, 1966, p. 67.

I. G. Murgulescu, D.I.Marchidan et Cr. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1031 (1966).

*Le système chlorure de lithium — chlorure de potassium* possède le diagramme de fusion d'un système binaire à eutectique,[6] qui fond à 348° pour une fraction moléculaire de chlorure de potassium de 0,42. La chaleur de mélange négative obtenue est voisine de la valeur trouvée par Kleppa,[7] pour une température de 740°. Les différences sont probablement dues à la température utilisée par Kleppa qui est inférieure à la température de fusion du chlorure de potassium.

*Le système chlorure de sodium — iodure de sodium*, qui possède le diagramme de fusion d'un système binaire à eutectique[8] et fond à 570° pour une fraction moléculaire de chlorure de sodium de 0,37, possède également une chaleur de mélange négative mais plus petite que le système KCl + LiCl. Etant donné que dans la littérature n'ont pas été publiées des valeurs concernant ce système, on n'est pas à même de comparer les résultats. Kleppa[9] a fait quelques mesures préliminaires de ce type mais pour le système CsI + CsCl qui est trop différent du système NaI + NaCl.

*Le système chlorure de caesium — bromure de caesium* forme en refroidissant une solution solide.[10] Comme on devait s'y attendre, la chaleur de mélange a des valeurs positives. Les mesures préliminaires faites par Kleppa[9] pour le mélange équimoléculaire ont donné une valeur négative petite (— 7,4 cal/mole).

*Tableau 1*

**Chaleur de mélange à 860°**

| $x_1$ | 0,25 | 0,50 | 0,60 | 0,65 | 0,75 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^M$ cal/mole 860° | LiCl + KCl | | | | |
| | −199 | −305 | — | — | −238 |
| | NaCl + NaI | | | | |
| | −86 | −202 | — | −165 | −118 |
| | CsCl + CsBr | | | | |
| | +35 | +95 | +81 | — | +41 |

$\Delta H^M$ = chaleur de mélange (heat of mixing).

---

[6] E. K. Akopov et A. G. Bergman, *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Acad. S.S.S.R.*, **25**, 255 (1954).

[7] L. S. Hersh et O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309 (1965).

[8] M. Amadori, *Atti della Reale Acad. dei Lincei* (5), **21** I, 467 (1912).
E. Schobert, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.*, **2**, 186 (1913).

[9] O. J. Kleppa, L. S. Hersh et J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963).

[10] J. Timmermans, « The Physico-chemical Constants of binary Systems in Concentrated Solutions », 3e vol., Interscience Publishers Inc., New York, 1960, p. 265.

On peut tirer quelques conclusions sur l'allure de la courbe des chaleurs de mélange ($H^M$ = fonction de la concentration) pour les petites concentrations de $x_1$ ou $x_2$. Pour les systèmes mesurés dans ce travail, de même que pour ceux utilisés auparavant, on a observé que les courbes présentent des points d'inflexion situés dans leurs régions marginales. Quoique la forme des courbes des chaleurs de mélange données par Kleppa ne mette en évidence un tel comportement, la relation qu'il donne pour le calcul de la chaleur de mélange indique la même caractéristique :

$$\Delta H^M = x_1 x_2 (\mathrm{a} + \mathrm{b} x_1 + \mathrm{c} x_1 x_2)$$

où $x_1$ représente la fraction moléculaire du sel qui possède le cation avec le rayon ionique le plus petit. La courbe correspondante de cette relation présente un maximum pour le mélange équimoléculaire ($x_1 = x_2 = 0{,}5$), ce que l'on obtient en annulant la première dérivée. L'annulation de la seconde dérivée indique l'existence de deux points d'inflexion placés dans les régions marginales de la courbe. La concavité de cette courbe est orientée en sens inverse que la concavité du point maximum.

D'après Bloom, [1] cette forme de la courbe devient plus évidente lorsque l'asymétrie des rayons ioniques est plus grande. Dans ce cas on peut remarquer aussi le déplacement du maximum.

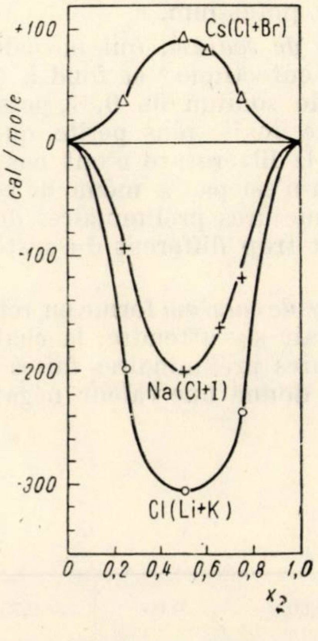


Fig. 1. — Chaleur de mélange à 860° pour les systèmes: Cs(Cl + Br), Na(Cl + I) et Cl (Li + K).

## CONCLUSIONS

Pour les mélanges qui forment en refroidissant des solutions solides, les phénomènes d'interaction ioniques présentent des valeurs énergétiques plus faibles, que pour les autres systèmes. Pour les solutions solides, la chaleur de mélange devrait être exprimée par une relation qui tiendrait compte uniquement des forces coulombiennes d'interaction.

Dans le cas des mélanges binaires avec un anion commun, la relation doit tenir compte des énergies de polarisation des ions et aussi de leur énergie de répulsion.

Les essais théoriques de calcul direct des fonctions thermodynamiques d'excès et surtout de la chaleur de mélange, en utilisant les paramètres structuraux (dont le plus important est le rayon de l'ion) et aussi les modèles ioniques, ont conduit seulement à l'allure générale de la courbe qui représente la chaleur de mélange.

Les calculs ont conduit généralement à des relations assez compliquées [11] (théorie des perturbations) sur des modèles simplifiés, ou à l'introduction de quelques constantes passibles à être corrigées à l'aide de données expérimentales [12] (théorie des structures significatives).

---

[11] H. T. Davis et S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **41**, 14 (1964).
H. Reiss, J. L. Katz et O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **36**, 144 (1962).
M. Blander, *J. Chem. Phys.*, **34**, 697 (1961) ; **37**, 172 (1962).

[12] R. Vîlcu et C. Misdolea, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3414 (1966).

Les calculs ont conduit généralement à des relations assez compliquées[11] (méthode des perturbations) sur des modèles simplifiés, ou à l'introduction de quelques constantes, paramètres à être corrigées à l'aide de données expérimentales[12] (théorie des structures significatives).

---

[11] [illegible] et [illegible] *J. Chem. Phys.*, [illegible] (19[illegible]).
[illegible] *J. Chem. Soc.*, [illegible] (19[illegible]).
[12] [illegible] *J. Chem. Phys.*, [illegible] (19[illegible]).
[illegible] *J. Chem. Phys.*, [illegible] (19[illegible]).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 297–302 (1968

# STUDIES ON FURFURAL. XLIII

## HEAT OF SOLUTION OF MONO-AND DIFURFURYLIDENE-ACETONE IN FURFURAL

FLORENTINA AVRAMESCU and E. J. TOMUŞ

Laboratory of Physical Chemistry of Macromolecules, University of Bucharest,
Bd. Republicii, 13

*Received July 16, 1966*

The heat of solution in furfural (F) of monofurfurylidene-acetone (FAc) and of difurfurylidene-acetone ($F_2Ac$) has been measured at 25° by means of an adiabatic calorimeter. The concentration dependence of the heat of solution has also been investigated.

### INTRODUCTION

In a previous work [1] we measured the solubilities of monofurfurylidene-acetone (FAc) and of difurfurylidene-acetone ($F_2Ac$) in furfural (F) as function of temperature, for the entire range of compositions. The purpose of the present work is to investigate by direct calorimetric measurements the heats of solution of FAc and of $F_2Ac$ in F as well as the concentration dependence of the heat of solution in order to obtain information about the behaviour of these solutions.

### EXPERIMENTAL

*Substances.* FAc, $F_2Ac$ and F have been obtained and purified by procedures described by Isăcescu and co-workers. [2]

*Apparatus.* The calorimeter, schematically shown in figure 1, consists of a Dewar flask (*1*) of 300 cc., a bath (*2*) maintained at constant temperature by means of a thermostate, a thermometer (*3*) reading 1/100th of a degree, the stirrer (*4*), an electrical heater (*5*) for calibration, a bulb containing the sample to be dissolved (*6*) a cap (*7*) and cork supporters (*8*).

*Procedure.* A known quantity of furfural, about 200 g, was passed into the Dewar flask. The bulb containing the weighed sample, about 2–3 g, was then immersed in the furfural. With the thermostated bath and stirrer (4) in action, we waited till the temperature inside the calorimeter did not vary more than 0.002°/minute. The electrical calibration was then performed, in the usual manner, using a 1 watt heater supplied by a 2 V lead accumulator.

---

[1] Florentina Avramescu, *Rev. Roumaine Chim.* (under print).

[2] D. A. Isăcescu, V. Ursu, I. Rebedea and Florentina Tomuş, *Anal. Univ. Bucureşti*, **1965**, 87.

Calibration and dissolution experiments were each preceded and followed by 5 minutes initial, respectively final periods during which temperature was read off every minute to check the heat exchange between the calorimeter and the surrounding medium and to make corresponding corrections.

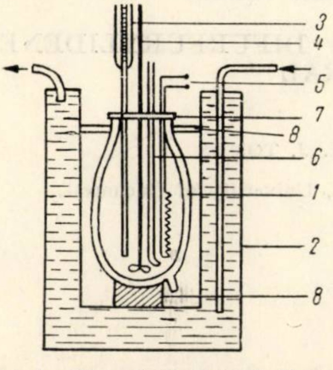


Fig. 1.—The calorimeter : *1*, Dewar flask ; *2*, thermostated bath ; *3*, thermometer ; *4*, stirrer ; *5*, heater ; *6*, sample bulb ; *7*, calorimeter cap ; *8*, cork supporters.

In the case of dissolution experiments, after the initial period, the bulb was broken so that its content spread in the furfural. The main period, during which the process of dissolution has been completed, lasted 2 minutes. Temperature change produced by dissolution was then corrected taking in account the rate of temperature change during the initial and final periods and then the heat of solution in cal/mole was computed. The heat capacity of the calorimeter filled with furfural was 103 ± 0.5 cal./degree. The temperature changes of the order of 0.7° were determined with an accuracy of 0.005°. Thus the accuracy of heat of solution is about 1 %.

In order to determine the dependence on the concentration of the heat of solution we measured the heat of dilution. In dilution experiments the bulb contained pure furfural while the calorimeter contained a solution of known concentration of FAc (or $F_2Ac$) in furfural. The heat of dilution has been investigated over the whole range of concentrations, from saturation to infinite dilution.

## RESULTS

The dissolution of FAc as well as of $F_2Ac$ in F are endothermal processes. The dilution is weak exothermal in both cases.

*Heat of solution of FAc in F.* The value of the standard molal heat of solution, at 25°, of FAc in a large amount of F, i.e. standard heat of solution, $\Delta H^0_{dis}$, is 4740 cal/mole. The heat of dilution, $\Delta H_{dil}$ (defined as the heat of dilution

*Table 1*

**The heat of dilution, $\Delta H_{dil}$, the integral heat of solution, $\Delta^i H_{dis}$, the relative partial molal heat contents $\bar{L}_1$ and $\bar{L}_2$ and the differential heat of solution, $\Delta^d H_{dis}$ of FAc in F at 25°**

| $x_{FAc}$ | $\Delta H_{dil}$, cal/mole | $\Delta^i H_{dis}$, cal/mole | $\bar{L}_1$, cal/mole | $\bar{L}_2$, cal/mole | $\Delta^d H_{dis}$, cal/mole |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | + 0 | +4740 | 0 | 0 | +4740 |
| 0.1 | − 59 | 4800 | −5.94 | +113 | 4859 |
| 0.2 | −119 | 4860 | −23.7 | 214 | 4960 |
| 0.3 | −178 | 4920 | −53.4 | 303 | 5049 |
| 0.4 | −238 | 4980 | −94.7 | 380 | 5126 |
| 0.5 | −298 | 5040 | −148 | 446 | 5192 |
| 0.6 | −357 | 5097 | −213 | 499 | 5245 |
| 0.697<br>(satd) | −414 | 5154 | −294 | 540 | 5286 |

in an infinite amount of pure solvent of a quantity of solution of given concentration containing one mole of solute) has been found to increase linearly with concentration of FAc expressed by its mole fraction, $x_2$, from zero at infinite dilution to $-$ 414 cal/mole for the saturated solution, i.e. at $x_2 = 0.697$. The values of $\Delta H_{dil}$ are listed in Table 1, column 2 as function of concentration. The values listed were obtained by graphical correction of experimental data plotted in figure 2 curve a.

From the above experimental data the integral heat of solution $\Delta^i H_{dis}$ can be expressed as function of the concentration using relation

$$\Delta^i H_{dis} = \Delta H^0_{dis} - \Delta H_{dil} \tag{1}$$

where in the right-hand side only the second term depends on concentration. The values thus obtained for $\Delta^i H_{dis}$ are listed in Table 1 column 3. These values have been obtained by summation of two terms of different order of magnitude determined experimentally with the same relative error. Therefore the last figure is not reliable.

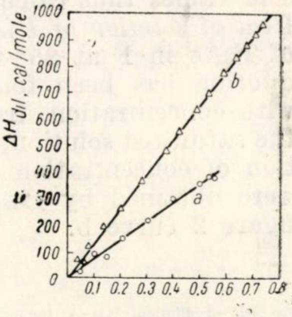


Fig. 2. — Heat of dilution of FAc (curve *a*) and of $F_2Ac$ (curve *b*).

In fact the aim of a study of heats of solution is to determine the values of the relative partial molal heat content of the solvent, $\bar{L}_1$, and of the solute, $\bar{L}_2$, as functions of concentration as well as the value of $L_2$, the relative molal heat content of the solute. The last quantity equals the standard heat of solution:

$$L_2 = - \Delta H^0_{dis} \tag{2}$$

The other two quantities, $\bar{L}_1$ and $\bar{L}_2$, can be determined from experimental measurements of heats of dilution as function of concentration by the following relations

$$\bar{L}_1 = x_2^2 \frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial x_2} \tag{3}$$

and

$$\bar{L}_2 = - \Delta H_{dil} - x_2 (1 - x_2) \frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial x_2} \tag{4}$$

where $x_2$ is the mole fraction of the solute. The derivative in the right-hand side of these equations is rather easy to perform in our case owing to the linear relationship observed between $\Delta H_{dil}$ and $x_2$; this simply equals the slope $\alpha$ of that plot, namely $- 414 : 0.697 = - 594$ cal/mole. The values obtained using these formulas are listed in Table 1 columns 4 and 5 respectively.

Now, the differential heat of solution, $\Delta^d H_{dis}$ , i.e. the heat of solution of one mole of the solid component in an infinite amount of solution of definite concentration, can be computed from the already known data using the formula

$$\Delta^d H_{dis} = \bar{L}_2 - L_2 \qquad (5)$$

The values thus calculated for $\Delta^d H_{dis}$ are listed in Table 1 column 6. *Heat of solution of $F_2Ac$ in F.* The value of the standard heat of solution of $F_2Ac$ in F at 25° has been found to be 4240 cal/mole. The heat of dilution has been found to increase, as in the previous case, linearly with concentration, from zero at infinite dilution to − 998 cal/mole for the saturated solution, i.e. at $x_2 = 0.758$. The values of $\Delta H_{dil}$ as function of concentration are listed in Table 2 column 2. The values listed were obtained by graphical correction of experimental data plotted in figure 2 curve b.

*Table 2*

**The heat of dilution, $\Delta H_{dil}$, the integral heat of solution, $\Delta^i H_{dis}$, the relative partial molal heat contents $\bar{L}_1$ and $\bar{L}_2$ and the differential heat of solution, $\Delta^d H_{dis}$ of $F_2Ac$ in F at 25°**

| $x_{F_2Ac}$ | $\Delta H_{dil}$, cal/mole | $\Delta^i H_{dis}$, cal/mole | $\bar{L}_1$, cal/mole | $\bar{L}_2$, cal/mole | $\Delta^d H_{dis}$, cal/mole |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | +4240 | 0 | 0 | +4240 |
| 0.1 | −132 | 4372 | −13.2 | +250 | 4494 |
| 0.2 | −263 | 4503 | −52.6 | 474 | 4718 |
| 0.3 | −395 | 4635 | −118 | 671 | 4915 |
| 0.4 | −526 | 4766 | −210 | 842 | 5086 |
| 0.5 | −658 | 4898 | −329 | 987 | 5231 |
| 0.6 | −789 | 5030 | −473 | 1105 | 5349 |
| 0.7 | −921 | 5161 | −645 | 1197 | 5441 |
| 0.758 (satd) | −998 | 5238 | −755 | 1239 | 5483 |

As in the previous case, we determined $\Delta^i H_{dis}$, $\bar{L}_1$, $L_2$ and $\Delta^d H_{dis}$ and listed their values in Table 2 columns 3, 4, 5 and 6 respectively. Here the value of the derivative $\partial \Delta H_{dil} / \partial x_2$ equals $- 998 : 0.758 = - 1316$ cal/mole.

## DISCUSSION

From the point of view of the thermodynamic classification of the solutions the fact that $\Delta H_{dil}$ depends linearly on the solute mole fraction $x_2$ has an interesting significance.

The most simple case is that of perfect solutions, where, among other conditions,[3] partial molal heat contents $\bar{H}_1$ and $\bar{H}_2$ of the two components do not vary with concentration and are equal, respectively, to their molal heat contents $H_1^l$ and $H_2^l$ in the pure liquid state. If a solid dissolves in a liquid forming such a perfect solution then the heat of solution equals the heat of fusion $\Delta^f H_2$ of that solid. Then, there is no heat of dilution, i.e. the heat of dilution is equal to zero at all concentrations. However, there are only a few examples of substances forming perfect solutions. Generally, the partial molal heat contents of the two components of a solution do vary with concentration in a way which can be shown only by experiment. This is the real case of real solutions we have usually to deal with in practice. Real solutions can deviate less or more from the perfect behaviour, according to the similarity or non-similarity between the chemical structure of the two molecules. A particular simple case of real solutions is that of regular solutions[4] where the partial molal heat contents are of the form

---

[3] I. Prigogine and R. Defay, "Chemical Thermodynamics", Longmans Green, 1954, p. 395.

$$\overline{H}_1 = H_1^l + \alpha x_2^2 \tag{6}$$

$$\overline{H}_2 = H_2^l + \alpha (1 - x_2)^2 \tag{7}$$

where the deviation from perfect behaviour, expressed by the second term of the right-hand side, arises from configurational energy. If two liquids are mixed to form such a solution there will be a heat of mixing. If a solid dissolves in a liquid solvent to form such a solution then the heat of solution will differ from the heat of fusion of that solid and there will be a heat of dilution. We want to show here that if the heat of dilution is a linear function of the solute mole fraction, as it is the case with solutions here investigated, then the partial molal heat contents are of the form (6) and (7) and consequently the solution may be regarded as a regular one. Of course there is also the condition that partial molal volumes of the two components remain equal to their molal volumes in the pure liquid state, which must be satisfied.

Thus, the observed relationship between $\Delta H_{dil}$ and $x_2$ may be written as

$$\Delta H_{dil} = \alpha x_2, \tag{8}$$

where $\alpha$ is a factor of proportionality. Then we have

$$\frac{\partial \Delta H_{dil}}{\partial x_2} = \alpha. \tag{9}$$

Now, we can write for $\overline{L}_1$ and $\overline{L}_2$, according to eqs. (3) and (4) respectively

$$\overline{L}_1 = \alpha x_2^2 \tag{10}$$

and

$$\overline{L}_2 = -\alpha x_2 - \alpha x_2 (1 - x_2) = -\alpha x_2 (2 - x_2) \tag{11}$$

Reminding that $\overline{L}_1 = \overline{H}_1 - H_1^l$ and $\overline{L}_2 = H_2 - \overline{H}_2^0$ and that $\lim \overline{H}_2 \rightarrow H_2^l$ when $x_2 \rightarrow 1$ we have indeed

$$\overline{H}_1 - H_1^l = \alpha x_2^2$$

and

$$\overline{H}_2 - H_2^l = \alpha (1 - x_2)^2$$

---

[4] I. H. Hildebrand and R. L. Scott, "Regular Solutions", Englewood Cliffs, New Jersey, 1962, p. 5.

i.e. eqns. (6) and (7). In order to obtain the last equation we had to observe also that

$$H_2^l - \overline{H}_2^0 = -\alpha. \qquad (12)$$

The relative molal heat content may be written as

$$L_2 = H_2^s - \overline{H}_2^0 = (H_2^s - H_2^l) + (\overline{H}_2^l - H_2^0) = -\Delta^f H_2 - \alpha \qquad (13)$$

and the standard heat of solution

$$\Delta H_{dis}^0 = \Delta^f H_2 + \alpha. \qquad (14)$$

This equation relates the heat of solution to the heat of fusion presumable for a good deal of organic systems.

The integral heat of solution may be written now as function of solute mole fraction by eqn. (1) as

$$\Delta^i H_{dis} = \Delta^f H_2 + \alpha - \alpha x_2 = \Delta^f H_2 + \alpha (1 - x_2). \qquad (15)$$

This relation shows that $\Delta^i H_{dis}$ varies linearly from $\Delta H_{dis}^0$ at extreme dilution towards $\Delta^f H_2$ in very concentrated solutions when $x_2 \to 1$.

Finally we have to write the corresponding relation for the differential heat of solution, according to eqns. (5), (11) and (13) :

$$\Delta^d H_{dis} = \Delta^f H_2 + \alpha - \alpha x_2 (2 - x_2) = \Delta^f H_2 + \alpha (1 - x_2)^2. \qquad (16)$$

It is known that the heat of mixing of most organic liquids may be dealt with the regular solution model. In the same extent the above equations must hold for the heat of solution on most of the organic solid compounds in organic solvents.

## CONCLUSION

The integral heat of solution of FAc and $F_2Ac$ in F is a linear function of the solute mole fraction, a fact explained assuming that partial molal enthalpies of the two components depend on concentration as in the case of regular solutions.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 303–305 (1968)

# ADDUCTS OF NICKEL-O-O-DIETHYLDITHIOPHOSPHATE WITH N-BUTYLAMINE, PYRIDINE AND PIPERIDINE

R. RIPAN, C. MIREL and D. LUPU

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Department of Inorganic Chemistry, Cluj, str. Donath, 59–65

*Received September 18, 1967*

Magnetic susceptibilities for these adducts are reported. The formation constant of the $Nidtp_2$ adduct with piperidine is determined from magnetic data.

## INTRODUCTION

The $Nidtp_2$ *) adducts with secondary ammines and heterocyclic diimines were discussed by Jörgensen[1] in a paper concerning their absorption spectra.

With pyridine, the adduct formed was pale-green, paramagnetic $Nidtp_2py_2$. The adduct formation is reflected, of course, in the absorption spectra of $Nidtp_2$ solutions with these addends.

## EXPERIMENTAL

The $Nidtp_2$ complex gives with a stoichiometrical quantity of n-butylamine in chloroform the compound $Nidtp_2bu_2$, which is also light-green and paramagnetic; it shows a molar magnetic susceptibility $(\chi_M)_{corr} = 3650 \times 10^{-6}$ (c.g.s.) at room temperature, corrected for diamagnetism with the values given by Selwood [2]. This adduct decomposes in time, by air exposure and looses the butylamine.

For the adduct with pyridine, first prepared by Fernelius[1] we have obtained for the molar susceptibility $(\chi_M)_{corr} = 4450 \times 10^{-6}$.

The piperidine yields a lemon-yellow paramagnetic adduct, with $(\chi_M)_{corr} = 4120 \times 10^{-6}$, which decomposes in the air even easier than the other two. This gives a too low value for $\chi_M$ in chloroform solution because it is decomposed (as it has been shown [1]) to the diamagnetic $Nidtp_2$ and piperidine.

*) dtp = O-O-diethyldithiophosphate
py = pyridine
pp = piperidine
bu = n-butylamine

---

[1] C. K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 533 (1963).

[2] P. W. Selwood, "Magnetochemistry", Int. Publ., New York, 1956, p. 92.

No solid adduct could be isolated by adding n-butylamine to a chloroform solution of $Pddtp_2$; only the colour of this solution is slightly changed on standing. Using a 0.2 M n-butylamine solution, after ten days, the following absorption spectra resulted (Table 1).

*Table 1*

**Absorption spectra**

| $\lambda'_{max}$ mμ | $\nu_{max}$ cm$^{-1}$ | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|
| (515) | (19 400) | |
| (408) | (24 500) | 1200 |
| (335) | (29 800) | 5000 |
| 296 | 33 800 | 6700 |

shoulders are reported in brackets

However, only with pyridine, a solid light-brown adduct was obtained, $Pddtp_2Py$ (calc. N : 4.4 %; S : 20.2 % found = N : 4.5 %; S : 20.5 %).

The complex with platinum, $Ptdtp_2$, gives no adducts with the mentioned ligands. The only observable fact is a slow change in colour, on standing.

The magnetic susceptibility at 20° C was measured by the Faraday method, for solids, with $Co(SCN)_4Hg$ as calibrator ($\chi_g = 16.44 \times 10^{-6}$) and by the Gony method, for solutions using benzene as calibrator ($\chi_g = -0.702 \times 10^{-6}$).

The absorption spectra were recorded with a Beckman DK—2A spectrophotometer.

## DISCUSSIONS

It is known [3] that the tendency for square planar complexes formation, increases from $Ni^{2+}$ to $Pt^{2+}$ for the ions with $d^8$ electronic configuration because the capacity of $nd_{x^2-y^2}$ metal orbital for σ-bonding increases in this direction. The addition of a fifth ligand strongly diminishes the π-"ring" bond when, employing the $(n+1)p_z$ metal orbital in the σ-bond.

The only adduct of the $Pddtp_2$ isolated from chloroform solution was $Pddtp_2py_2$ whereas $Ptdtp_2$ did not yield any adducts with the addends considered. This proves that $Pt^{2+}$ shows the strongest tendency for square planar complex formation.

The effective magnetic moments calculated by the relation $\mu_{eff} = 2.839\ [(\chi_M)_{corr}T]^{1/2}$ are $\mu_{eff} = 2.96$ BM for the solid $Nidtp_2bu_2$ and 3.16 BM in chloroform solution. For the solid $Nidtp_2py_2$, $\mu_{eff} = 3.27$ BM and for $Nidtp_2pp_2$ $\mu_{eff} = 3.14$ BM. Thus the magnetic moments are in the range of common values for the hexacoordinated $Ni^{2+}$ compounds with tetragonal symmetry [4-7]; 3—3.3 BM. Other tetragonal $Ni^{2+}$ compounds with $\mu_{eff}$ above 3.3 BM have been reported by Lever.[7]

---

[3] H. B. Gray and C. I. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).

[4] L. Gill and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3997.

[5] A. B. P. Lever, I. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5042.

[6] S. Buffagni, L. M. Vallerino and I. V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, **3**, 671 (1964).

[7] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **4**, 763 (1965).

As it was pointed out by Jörgensen[1] the piperidine added slowly, decomposes the $Nidtp_2$ chelate, forming first a yellow-lemon adduct whose formation constant must be greater than 200. After the solid $Nidtp_2pp_2$ has been isolated it was dissolved in chloroform and the solution susceptibility measured. With a value of $\chi_M = 3800 \times 10^{-6}$ for the uncorrected molar magnetic susceptibility of $Nidtp_2pp_2$ in solution (taken slightly greater than that for the solid) the equilibrium concentration of the paramagnetic compound $Nidtp_2pp_2$ was calculated, using the additivity rule of the magnetic susceptibility for mixtures. Hence, considering the reaction

$Nidtp_2 + 2Pp \rightleftharpoons Nidtp_2pp_2$ we have obtained a value of $K = 750$ for the formation constant in chloroform solution, in agreement with that anticipated by Jörgensen (l.c.).

The decomposition of the adduct in solution shows that piperidine is the weakest addend in the series studied here.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 307–313 (1968)

# METALLKOMPLEXE DER ANTHRANYLDIESSIGSÄURE (ANDA). VII

C. DRĂGULESCU, I. MENESSY und MARIA PÎRLEA
aus dem Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie, Chemisches Technikum, Technische Hochschule, Timişoara, str. Bocşei 6

*Eingegangen am 12. Juli 1967*

Es werden die UV- und die sichtbaren Reflexionsspektren, die IR-Spektren, die Thermogramme sowie die magneto-chemischen Eigenschaften der Komplexverbindungen des Nickels mit Anthranyldiessigsäure : $[NiANDA(H_2O)_2]K$, $[NiANDA]K$ und $[NiANDA(NH_3)_2]K$ bestimmt. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen $[NiANDA(NH_3)_2]K$ unter der Form von 2 Isomeren erhalten wird, von denen das eine von indigoblauer Farbe und großer Wärmebeständigkeit ist, während das andere grünlichgrau ist und sich schon bei Zimmertemperatur langsam zersetzt.

In Rahmen unserer früheren Arbeiten über Komplexverbindungen der Anthranyldiessigsäure wurde gezeigt, daß sich in wäßriger Lösung Verbindungen vom Typus Me—ANDA bilden. Die Untersuchung der IR-Spektren dieser in festem Zustand abgesonderten Verbindungen führte zu der Schlußfolgerung, daß die Anthranyldiessigsäure die Rolle eines vierzähnigen Liganden spielt. Unter den erforschten Verbindungen befindet sich das Kaliumsalz der Nickelanthranyldiessigsäure, welches in festem Zustand, mit zwei Wassermolekülen hydratiert, abgetrennt wird. [1] Diese grünlichblaue Verbindung verliert beim Erhitzen über 150° Wasser, mit gleichzeitigem Farbumschlag in gelblichgrün. Die hohe Temperatur, bei welcher der Verlust des Wassers stattfindet, die Farbänderung sowie die Lage der $\nu_{OH}$-Banden im IR-Spektrum der Verbindung [2] führt zur Annahme, daß das Wasser unmittelbar an das Nickel gebunden ist und demnach das letztere die Koordinationszahl 6 aufweist.

Zur Unterstützung dieser Hypothese sei angeführt, daß Nickel in Ammoniaklösungen mit ANDA auch im Verhältnis 1 : 1 reagiert, wobei sich eine gemischte Komplexverbindung $[NiANDA(NH_3)_2]^-$ bildet [3]; folglich wird analog, in wäßrigen Lösungen in Abwesenheit von Ammoniak die Komplexverbindung $[NiANDA(H_2O)_2]^-$ vorhanden sein.

---

[1] C. Drăgulescu, T. Simonescu, I. Menessy und R. Anton, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara,* **6**, 9 (1959).

[2] C. Drăgulescu, R. Pomoje und I. Menessy, „Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan", Ed. Acad., Bukarest, 1966, S. 225.

[3] C. Drăgulescu, I. Menessy, M. Pîrlea und A. Ferencz, Mitteil. VI. Veröffentlicht bei der III. Landeskonferenz für Chemie, Timişoara, 1966.

Offensichtlich koordinieren in wäßrigen Lösungen die Wassermoleküle das Nickel unmittelbar; es kann aber nicht a priori behauptet werden, daß ANDA auch unter diesen Bedingungen vierzähnig ist. Die vollkommene Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren der wäßrigen $[NiANDA(H_2O)_2]^-$-Lösungen [3] und dem Reflexionsspektrum von [NiANDA]K. $2H_2O$ (Abb. 1 a) beweist völlig die Gleichheit der Koordination des Nickels durch ANDA und $H_2O$ in Lösung und in festem Zustand, wobei die Koordinationszahl 6 für beide Fälle kennzeichnend ist. Das Reflexionsspektrum von [NiANDA]K.$2H_2O$, beweist durch die Bande von 275 mμ, welche die Tetrakoordination des im Ligandenmolekül befindlichen amminischen Stickstoffs kennzeichnet, [4] auch das Vorhandensein der Ni—N-Bindung in dieser Komplexverbindung.

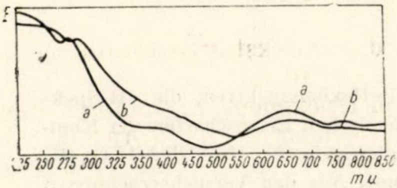


Abb. 1. — Reflexionsspektren von $[NiANDA(H_2O)_2]K$ (a) und [NiANDA]K (b).

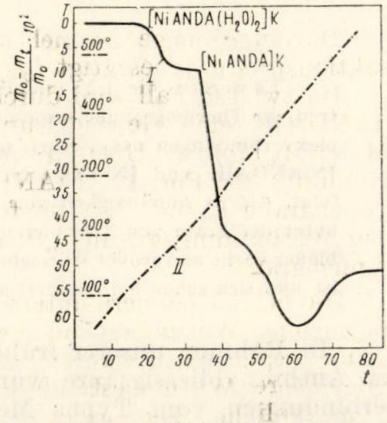


Abb. 2. — Thermogramm von $[NiANDA(H_2O)_2]K$.
$m_0$ = ursprüngliche Masse 0,1 g; $m_t$ = Masse beim Zeitpunkt $t$; I — TG-Kurve; II — T-t-Kurve.

Die Dehydratation der Komplexverbindung $[Ni(ANDA)(H_2O)_2]K$ führt zu [NiANDA]K. Das Thermogramm der Substanz (Abb. 2) zeigt, daß die Dehydratation nicht von einer Zerstörung der komplexen Struktur begleitet wird, obwohl diese bei höheren Temperaturen als im Falle anderer Komplexverbindungen von ANDA stattfindet, bei welchen der Verlust des Wassers und die Zersetzung der Komplexverbindung aufeinanderfolgend oder gleichlaufend vor sich geht ohne unterschieden werden zu können. [5, 6]

Das durch Dehydratation erhaltene gelblichgrüne [NiANDA]K wird durch das in Abb. 1b dargestellte Reflexionsspektrum gekennzeichnet. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, verschiebt sich die Bande von 636 mμ aus dem Spektrum von $[NiANDA(H_2O)_2]K$ durch Dehydratation zu 656 mμ, mit gleichzeitiger Zunahme der Absorption im violetten Bereich.

Die dehydratierte Komplexverbindung verhält sich koordinativ ungesättigt. Sie absorbiert Wasser unter Bildung von $[NiANDA(H_2O)_2]K$.

---

[4] C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy und C. Mihăescu, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 553 (1967).

[5] C. Drăgulescu, T. Simonescu, I. Menessy und R. Anton, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara,* **8**, 9 (1961).

[6] C. Drăgulescu, I. Menessy, R. Anton und T. Simonescu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara,* **9**, 57 (1962).

Dieses Verhalten sowie die Bildung in wäßriger Lösung von $[NiANDA(NH_3)_2]^-$ durch eine Umsetzung der Wassermolekule mit Ammoniak, brachte uns auf den Gedanken einige Komplexverbindungen mit Ammoniak in festem Zustand zu synthetisieren.

Zur Synthese dieser Komplexverbindungen haben wir sowohl die Umsetzung in festem Zustand als auch die Absorption von $NH_3$ durch $[NiANDA]K$ zu verwirklichen versucht. Im ersten Fall wurde getrockneter Ammoniak über $[NiANDA(H_2O)_2]K$, bis zum konstanten Gewicht der Probe geleitet. Beim Durchgang des Ammoniaks wurde das Kondensieren von Wasser an den Wänden des Behälters sowie eine Farbänderung zu Indigoblau beobachtet. Der Vorgang wird von einer Gewichtsänderung der Probe entsprechend folgender Reaktion begleitet:

$$[NiANDA(H_2O)_2]K + 2NH_3 \rightarrow [Ni(ANDA)(NH_3)_2]K + 2H_2O$$

Die angegebene Formel wird durch die Stickstoffbestimmung im Reaktionsprodukt bestätigt (*gef.*: 10,06; *ber.*: 10,4).

Im zweiten Fall wird durch Leiten von trockenem Ammoniak über $[NiANDA]K$ eine Gewichtszunahme entsprechend der Absorption von 2 Mol $NH_3$/Mol $[NiANDA]K$ festgestellt, wobei ebenfalls eine Komplexverbindung der Formel $[NiANDA(NH_3)_2]K$ erhalten wird, die aber eine grünlichgraue Farbe hat. Im folgenden bezeichnen wir die beiden erhaltenen Verbindungen mit „Isomer $\alpha$" (indigoblau) und „Isomer $\beta$" (grünlichgrau).

Die beiden Isomere unterscheiden sich außer ihrer Farbe auch durch verschiedene Wärmebeständigkeit. Die in Abb. 3 enthaltenen Thermogramme zeigen, daß, während das Isomer $\alpha$ eine mit $[NiANDA(H_2O)_2]K$ vergleichbare Wärmebeständigkeit hat, das Isomer $\beta$, Ammoniak sogar bei gewöhnlicher Temperatur verliert. (Der Verlust von Ammoniak beträgt bei Zimmertemperatur in geschlossenem Gefäß in zwei Wochen ungefähr 50%). Durch das Freiwerden von Ammoniak entsteht in beiden Fällen $[NiANDA]K$, während die grundlegenden Energievorgänge, welche die thermische Zersetzung kennzeichnen, gleich sind.

Die Reflexionsspektren der beiden Isomere sind in Abb. 4 dargestellt. Das sichtbare Reflexionsspektrum des Isomers $\alpha$ ist mit dem Absorptionsspektrum von $[Ni(ANDA)(NH_3)_2]^-$ das in wäßriger Lösung erhalten wird analog, [3] während das Reflexionsspektrum des Isomers $\beta$ eher dem der Verbindung $[NiANDA]K$ ähnlich ist. Im ultravioletten Bereich bemerkt man, ebenso wie bei den anderen beiden Komplexverbindungen, Banden bei 275 mμ, wodurch das Bestehen einer Bindung zwischen dem Zentralion und N aus dem ANDA-Molekül angezeigt wird.

Um die Struktur dieser Komplexverbindungen zu erläutern, wurden ihre IR-Spektren untersucht. Diese Spektren sind denen von $[NiANDA(H_2O)_2]K$, sehr ähnlich welche in der Arbeit [2] ausführlich besprochen wurden. In Tabelle 1 sind die hauptsächlichsten Banden enthalten, die ebenso wie in der oben zitierten Arbeit gruppiert wurden.

Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich, daß die Dehydratation sowie die Amminierung keine Strukturänderungen im Ligandenmolekül bewirkt und ebenfalls die zwischen dem Kation und den Funktionsgruppen von ANDA entstandenen Bindungen nicht beeinflußt. Im Bereich der

Valenzschwingungen $\nu_{OH}$ bzw. $\nu_{NH}$ (3000—3600 $cm^{-1}$) finden kleine Änderungen statt, die im Einklang mit der Lage der Banden $\nu_{NH}$ zu der von $\nu_{OH}$ sind.[7] Das Vorhandensein einiger schwacher Banden in diesem Bereich des IR-Spektrums von [NiANDA]K ist ihrer Hygroskopizität zuzuschreiben (wodurch die Wasserabsorption auch während der Spektrenregistrierung verursacht wird).

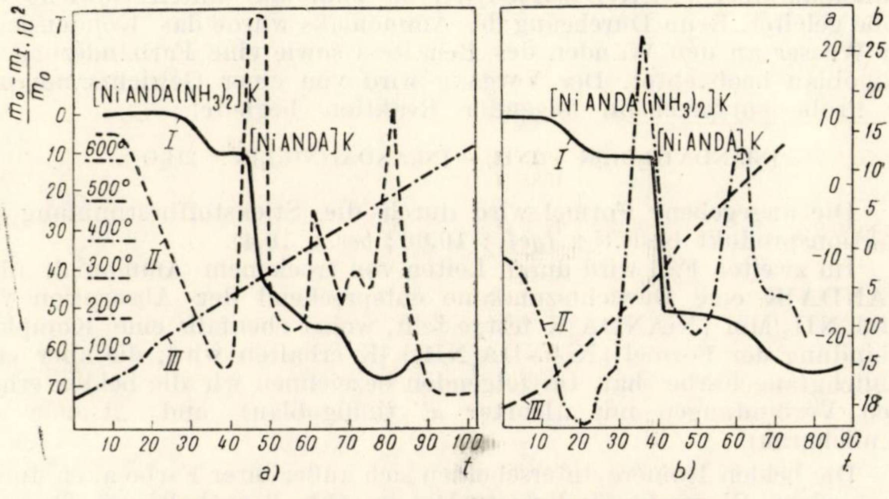


Abb. 3. — Thermogramme von $[NiANDA(NH_3)_2]K$.

$m_0$ — ursprüngliche Masse 0,1 g; $m_t$ = Masse beim Zeitpunkt $t_i$; (Meßwerte am Galvanometer); $a$ — Isomer α; $b$ — Isomer β; $I$ — TG-Kurve; $II$ — DTA-Kurve; $III$ — T-t-Kurve.

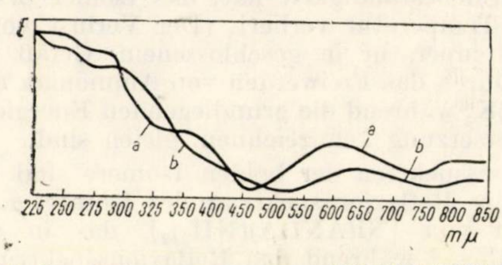


Abb. 4. — Reflexionsspektren von $[NiANDA(NH_3)_2]K$.

$a$ — Isomer α; $b$ — Isomer β.

Die IR-Spektren der beiden Isomere unterscheiden sich augenscheinlich nur im Bereiche 1200—1300 $cm^{-1}$, wo das Isomer α drei Banden aufweist, zum Unterschied vom Isomer β und anderen Komplexverbindungen, die eine einzige Bande haben.

Die große Ähnlichkeit zwischen den IR-Spektren der Isomere zeigt den geometrischen Charakter dieser Isomerie an. Dieselbe Schlußfolgerung ergibt sich auch aus den naheliegenden Werten der magnetischen Suszeptibilität der beiden in Tabelle 2 angeführten Komplexverbindungen.

---

[7] J. Lewis and R. G. Wilkins, „Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers Inc., New York, 1960, S. 183, 391.

Die weiter oben für die hydratierte Verbindung und die beiden Isomere festgestellte Koordinationszahl 6 kann mehreren geometrischen Konfigurationen entsprechen. Aufgrund des magnetischen Verhaltens ist es möglich eine Auswahl unter diesen Konfigurationen zu treffen. [7]

*Tabelle 1*

**Die Frequenzen der charakteristischen Schwingungen im Spektrum der anthranyldiessigsauren Nickelate des Kaliums**

| Verbindung | $\nu_{C=O}$ | $\nu_{COO}$ | $\nu_{CN}$ | $\delta_{OH}$ bzw. $\delta_{NH}$ | $\nu_{OH}$ bzw. $\nu_{NH}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [NiANDA $(H_2O)_2$]K | 1607 (I) | 1415 (I)<br>1385 (I) | 1245 (I) | 1575 (I) | 3230 (LI), 3320 (I)<br>3470 (I), 3570 (UM) |
| [NiANDA]K | 1607 (I) | 1415 (I)<br>1385 (I) | 1250 (I) | 1570 (S) | 3220 (Ls), 3320 (LS)<br>3462 (US) |
| [NiANDA $(NH_3)_2$]K<br>Isomer α | 1607 (I) | 1415 (I)<br>1385 (I) | 1225 (M)<br>1260 (M)<br>1270 (M) | 1570 (I) | 3180 (M), 3280 (LM)<br>3320 (I), 3370 (UM) |
| [NiANDA $(NH_3)_2$]K<br>Isomer β | 1610 (I) | 1415 (I)<br>1385 (I) | 1245 (I) | 1575 (I) | 3180 (M), 3320 (I)<br>3360 (LM), 3375 (I) |

Die neben den Zahlen befindlichen Bezeichnungen beziehen sich auf die Intensität (I = intensiv; M = mittel, S = schwach) und auf die Form (U = Schulter. L = breit) der Banden.

Gemäß der in Tabelle 2 angeführten Ergebnissen sind die untersuchten Verbindungen paramagnetisch und besitzen zwei unpaarige Elektronen. In diesem Falle entspricht für die Koordinationszahl 6 und für ein Ion $d^8$ eine oktaedrische oder eine aus dieser abgeleitete Konfiguration tetragonaler Symmetrie.

Die wasserfreie Verbindung [NiANDA]K kann gemäß den magnetischen Bestimmungen eine tetraedrische oder oktaedrische Struktur

*Tabelle 2*

**Magnetische Suszeptibilität der anthranyldiessigsauren Kaliumnickelate**

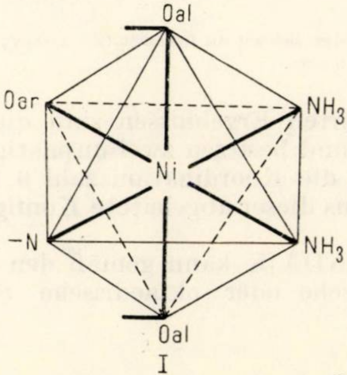
| Substanz | Spezifische Suszeptibilität. $10^6$ bestimmt | Molare Suszeptibilität. $10^6$ bestimmt | Molare Suszeptibilität. $10^6$ berichtigt | $\mu = 2{,}84 \sqrt{c}$ Magneton Bohr | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| [NiANDA]K | 6,47 | 2245 | 2100 | 2,25 | 1,46∼2 |
| [NiANDA] $(H_2O)_2$]K | 6,67 | 2561 | 2391 | 2,41 | 1,66∼2 |
| [NiANDA $(NH_3)_2$]K | 9,53 | 3640 | 3459 | 2,87 | 2,03∼2 |
| [NiANDA $(NH_3)_2$]K | 8,88 | 3392 | 3210 | 2,78 | 1,95∼2 |

haben. Da ANDA ein vierzähniger Ligand ist, erscheint die tetraedrische Konfiguration als die meistwahrscheinliche, obwohl durch die Ähnlichkeit der Reflexionsspektren die Möglichkeit einer oktaedrischen Konfiguration von $Ni^{2+}$ nicht gänzlich ausgeschlossen wird.

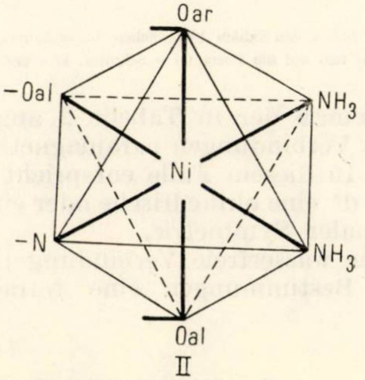
Bei der Festsetzung von Konfigurationen, die den beschriebenen Isomeren entsprechen, müssen die von ANDA als vierzähniger Ligand gebotenen sterischen Möglichkeiten berücksichtigt werden. Zur Verwirklichung stabiler Konfigurationen, kann ANDA das Zentralatom nur in einer Weise umgeben, u.zw. indem sich die Sauerstoffatome der beiden aliphatischen Karboxyle und des aromatischen Karboxyls in *cis*-Stellung zu dem amminischen Stickstoff des Liganden befinden. In einer oktaedrischen Komplexverbindung besetzt demnach Ammoniak zwei einander gegenüberliegende Punkte in *cis*-Stellung, während die drei Sauerstoffatome und die drei unmittelbar an Nickel gebundenen Stickstoffatome sich in *trans*-Stellung befinden.

Im diesem Falle kann die Isomerie nur durch die relative Anordung der Ammoniakmoleküle gegenüber dem aromatischen oder aliphatischen Karboxyl, bzw. von der relativen Anordung der Karboxyle untereinander bestimmt werden.

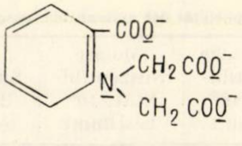
Die möglichen Konfigurationen der beiden Isomere sind demnach :



I



II



Die Zuordnung einer bestimmten Konfiguration jedem dieser beiden Isomere ist aufgrund folgender Erwägungen möglich :

— den Komplexverbindungen höherer Symmetrie entspricht eine schwächere Intensität der Spektren :

— der Einfluß des aromatischen Karboxyls in *trans*-Stellung, ist größer als der des aliphatischen Karboxyls (kleinere Azidität) ; die Verbindung in welcher sich Ammoniak in *trans*-Stellung gegenüber Sauerstoff befindet, muß eine kleinere Wärmebeständigkeit aufweisen.

Da im untersuchten Falle die kleinere Wärmebeständigkeit und die schwächere Farbintensität das Isomer β kennzeichnen, sind wir der

Meinung, daß diesem die Konfiguration I und dem Isomer $\alpha$ die Konfiguration II zuzuschreiben ist.

Die in vorliegender Arbeit angeführten Reflexionsspektren sind mit Hilfe eines Spektrophotometers Unicam SP 800 durch die in [8] beschriebene Arbeitsweise erhalten.

Die IR-Spektren sind mit einem Spektrographen UR 10 Zeiss-Jena im Bereich 400—4000 $cm^{-1}$ in einer Suspension von Nujol und in KBr-Preßlingen registriert worden.

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit Hilfe einer Faradayschen magnetischen Waage vorgenommen, die mit einem Weissschen Elektromagneten ausgestattet war.

---

[8] D. Becherescu, I. Menessy und Fr. Winter, *Bul. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **13**, (1968) (unter Druck).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 315–324 (1968)

# PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. VII*)

## THE EFFICIENCY OF BENZYL ALCOHOL SOLVENTS

GR. POPA and T. NĂȘCUȚIU

Department of Analytical Chemistry
Bucharest, University, Spl. Independenței, 89

Institute for Atomic Physics P.O. Box 35,
Bucharest

*Received September 18, 1967*

The chromatographic behaviour of 60 inorganic ions on Whatman No. 1 paper in benzyl alcohol-hydrochloric acid mixtures was studied.

The studied solvents permit to separate a great and various number of inorganic ions.

Benzyl alcohol is little miscible with water (4 g/l) and the mixtures with aqueous hydrochloric acid solutions form two phases giving emulsion when shaken and separating very difficultly. For this reason benzyl alcohol was not too frequently used in the paper chromatography of inorganic ions.

Several preliminary attempts showed that 4 : 1 benzyl alcohol-10-12N HCl mixtures form a single phase and are suitable for separating inorganic ions. By adding inferior alcohols and ketones to these solvents, their miscibility with less concentrated aqueous hydrochloric acid solutions is favoured and the migration rates of the inorganic ions increase leading to a different distribution of ions along the chromatogram and offering therefore new possibilities of separation.

In the present study we report our results on the efficiency of the solvents listed in table 1.

*Table 1*

**Solvents and migration time**

| No solvents | Solvents (v : v : v) | Migration time h |
|---|---|---|
| 1 | Benzyl alcohol–12N HCl (4 : 1) | 13 |
| 2 | Benzyl alcohol–10N HCl (4 : 1) | 13 |
| 3 | Benzyl alcohol-ethyl alcohol–6N HCl (2 : 2 : 1) | 7.5 |
| 4 | Benzyl alcohol-ethyl alcohol–8N HCl (2 : 2 : 1) | 7.5 |
| 5 | Benzyl alcohol-ethyl alcohol–6N HCl (3 : 1 : 1) | 8 |
| 6 | Benzyl alcohol-ethyl alcohol–8N HCl (3 : 1 : 1) | 8 |
| 7 | Benzyl alcohol-acetone–8N HCl (2 : 2 : 1) | 6 |
| 8 | Benzyl alcohol-acetone–8N HCl (3 : 1 : 1) | 6.5 |
| 9 | Benzyl alcohol-methyl ethyl ketone–8N HCl (2 : 2 : 1) | 6.5 |
| 10 | Benzyl alcohol-methyl ethyl ketone–8N HCl (3 : 1 : 1) | 7 |
| 11 | Benzyl alcohol-dioxane–8N HCl (2 : 2 : 1) | 7 |

---

*) Note VI in *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 853 (1967).

## EXPERIMENTAL

"Loba-Chemie", Wien benzyl alcohol and dioxan for chromatography, "Reactivul" analytical grade ethanol, "Merck" acetone and methyl ethyl ketone for chromatography, and "U.C.-Turda" analytical grade hydrochloric acid were used.

The separations were carried out by an ascending technique on 30×30 cm Whatman No 1 sheets, in Cropa No 001—1—2 chromatographic boxes. The studied ions were spotted every 2 cm on the starting line situated at 3 cm distance from the inferior edge of the sheet.

The inorganic substances, most of them in the form of chlorides and ammonium or alkali salts, were dissoved in 1N HCl, except the substances having a strong tendency towards hydrolysis which were dissolved in 6N HCl. Every spot contained 0.5—35 μg of each element.

In the case of elements having radioisotopes suitable for chromatographic separations, the corresponding solutions were labelled by radioactive tracers obtained by irradiating the corresponding metals or oxides in the reactor or cyclotron of the Institute for Atomic Physics, Bucharest.

After spotting and air-drying the chromatograms were rolled out and dipped into a Petri box 14 cm in diameter, placed at the bottom of the chromatographic box. For equilibrating the humidity of the chromatographic paper with that of chromatographic box, the chromatograms were left overnight. After that we poured the solvent into the Petri box and allowed it to migrate up to a distance of about 20 cm from the starting line. The time needed for migration ranged from 6 to 13 hours, according to the composition of the solvent (table 1). Afterwards the chromatograms were dried and the spots located.

To this purpose colour reagents or the counting of radioactivity every 0.5 cm were used. For counting the radioactivity a MST—17 and window counter or NaI(Tl) crystal were used. The radioisotopes used are listed in table 2.

*Table 2*

**Radioisotopes uses**

| Radioisotope | Half life | Type of decay | Irradiation product and type of reaction |
|---|---|---|---|
| $^{7}Be$ | 53 d | $\beta^-, \gamma$ | Li (p, n)$^{7}$Be |
| $^{46}Sc$ | 85 d | $\beta^-$, k, $\gamma$ | $Sc_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{51}Cr$ | 26.5 d | k, $e^-$, $\gamma$ | $Cr_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{59}Fe$ | 47.1 d | $\beta^-, \gamma$ | Fe $(NO_3)_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{60}Co$ | 5.2 y | $\beta^-, \gamma, e^-$ | Co (n, $\gamma$) |
| $^{65}Ni$ | 2.56 h | $\beta^-, \gamma$ | $Ni(NO_3)_2$ (n, $\gamma$) |
| $^{65}Zn$ | 250 d | $\beta^+$, k, $\gamma$ | Zn (n, $\gamma$) |
| $^{72}Ga$ | 14 h | $\beta^-, \gamma$ | $Ga_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{76}As$ | 1.115 d | $\beta^-$,k, $e^-$, $\gamma$ | $As_2O_5$ (n, $\gamma$) |
| $^{91}Y$ | 61 h | $\beta^-$ | $Y_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{114}In$ | 50 d | k, $e^-$, IT | In (n, $\gamma$) |
| $^{134}Cs$ | 2.3 y | $\beta^-, \gamma$, k, $e^-$ | $Cs_2CO_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{140}La$ | 40 h | $\beta^-$ , $\gamma$ | $La_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{152}Eu$ | 9.2 h | $\beta^-, \gamma$, k | $Eu_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{177}Lu$ | 6.7 d | $\beta^-, \gamma$ | $Lu_2O_3$ (n, $\gamma$) |
| $^{181}Hf$ | 46 d | $\beta^-, \gamma$ | $HfO_2$ (n, $\gamma$) |
| $^{203}Hg$ | 47.9 d | $\beta^-, \gamma, e^-$ | $Hg(NO_3)_2$ (n, $\gamma$) |
| $^{204}Tl$ | 2.71 y | $\beta^-$ | import |

**In order to have identical conditions, all the 60 ions studied were simultaneously chromatographied, and spotted on 4 chromatographic sheets.**

For checking the reproducibility of the results, three sets of runs were carried out for each solvent. The $R_F$-values reproduced with less than ± 0.02, being to a good extent influenced by the amount of ions in the initial spot.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The $R_F$-values of 60 ions obtained in the solvents studied are listed in table 3. In order to get a better appreciation of the possibilities of separation, the ions of the table 4 are listed in the increasing order of the $R_F$-values.

*Table 3*

**$R_F$-values of several inorganic ions in the benzyl alcohol solvents**

| Substance | Solvent | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 | 9 | 11 |
| LiCl | 0.17 | 0.11 | 0.41 | 0.24 | 0.30 | 0.25 | 0.40 |
| NaCl | 0.01 | 0.04 | 0.11 | 0.09 | 0.10 | 0.07 | 0.12 |
| KCl | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.07 |
| RbCl | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.07 |
| CsCl | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.08 | 0.09 |
| $CuCl_2$ | 0.46 | 0.31 | 0.38 | 0.30 | 0.58 | 0.47 | 0.71 |
| $H [AuCl_4]$ | 0.95 | 0.92 | 0.93 | 0.90 | 0.95 | 0.97 | 0.96 |
| $AgNO_3$ | ES | ES | ES | ES | ES | ES | ES |
| $BeCl_2$ | 0.20 | 0.15 | 0.46 | 0.30 | 0.25 | 0.25 | 0.40 |
| $MgCl_2$ | 0.05 | 0.04 | 0.18 | 0.12 | 0.07 | 0.07 | 0.21 |
| $CaCl_2$ | 0.03 | 0.03 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.07 |
| $SrCl_2$ | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| $BaCl_2$ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| $ZnCl_2$ | 0.70 | 0.61 | 0.78 | 0.74 | 0.87 | 0.85 | 0.84 |
| $CdCl_2$ | 0.74 | 0.64 | 0.79 | 0.66 | 0.88 | 0.91 | 0.88 |
| $HgCl_2$ | 0.79 | 0.67 | 0.79 | 0.75 | 0.89 | 0.90 | 0.89 |
| $ScCl_3$ | 0.08 | 0.04 | 0.17 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.34 |
| $YCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.09 |
| $LaCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.06 |
| $PrCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.06 |
| $EuCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.06 |
| $TbCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.07 |
| $YbCl_3$ | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.07 |
| $AlCl_3$ | 0.04 | 0.04 | 0.18 | 0.10 | 0.04 | 0.04 | 0.16 |
| $GaCl_3$ | 0.95 | 0.92 | 0.82 | 0.82 | 1 | 1 | 1 |
| $InCl_3$ | 0.37 | 0.30 | 0.52 | 0.42 | 0.89 | 0.83 | 0.82 |
| $TlCl_3$ | 0.98 | 0.97 | 0.98 | 0.98 | 1 | 1 | 1 |
| $TiCl_4$ | 0.28 | 0.16 | 0.32 | 0.23 | 0.14 | 0.13 | 0.35 |
| $ZrOCl_2$ | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.11 |
| $HfOCl_2$ | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.07 |
| $ThCl_4$ | 0.01 | 0.02 | 0.09 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.11 |
| $SnCl_2$ | 0.89 | 0.86 | 0.86 ES | 0.84 ES | 0.96 | 0.92 | 0.94 |
| $(NH_4)_2[SnCl_6]$ | 0.89 | 0.86 | 0.86 ES | 0.84 ES | 0.96 | 0.92 | 0.94 |
| $Pb(NO_3)_2$ | ES | 0.23 T | ES | ES | 0 PF | 0 PF | 0.53 ES |
| $NH_4VO_3$ | 0.12 | 0.10 | 0.28 | 0.19 | 0.18 | 0.14 | 0.41 |
| $Na_2HAsO_4$ | 0.64 | 0.57 | 0.73 | 0.62 | 0.73 | 0.78 | 0.77 |
| $SbCl_3$ | 0.84 | 0.83 | 0.86 | 0.86 ES | 0.95 | 0.92 | 0.94 |
| $SbCl_5$ | 0.83 | 0.83 | 0.86 | 0.86 ES | 0.95 | 0.92 | 0.94 |
| $BiCl_3$ | 0.42 | 0.33 | 0.73 | 0.58 | 0.72 | 0.67 | 0.91 |
| $CrCl_3$ | 0.07 | 0.07 | 0.23 | 0.15 | 0.10 | 0.09 | 0.33 |
| $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ | 0.85 | 0.80 | 0.71 | 0.67 | 0.93 | 0.90 | 0.97 |

*Table 3 (continued)*

| Substance | Solvent | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 | 9 | 11 |
| $Na_2WO_4$ | 0 FP | 0 FP | 0 FP | 0 FP | 0 FP | 0 FP | 0 FP |
| $UO_2(NO_3)_2$ | 0.57 | 0.34 | 0.42 | 0.34 | 0.72 | — | 0.73 |
| $H_2SeO_3$ | 0.65 | 0.59 | 0.67 | 0.60 | 0.95 | 0.92 | 0.63 |
| $Na_2SeO_4$ | 0.56 | 0.43 | 0.69 | 0.55 | 0.62 | 0.59 | 0.65 |
| $Na_2TeO_3$ | 0.93 | 0.85 | 0.77 | 0.72 | 1 | 0.95 | 1 |
| $H_6TeO_6$ | 0.14 | 0.08 | 0.19 | 0.13 | 0.14 | 0.09 | 0.47 |
| $MnCl_2$ | 0.10 | 0.08 | 0.21 | 0.16 | 0.14 | 0.15 | 0.31 |
| $HReO_4$ | 0.81 | 0.78 | 0.82 | 0.73 | 0.89 | 0.89 | 0.85 |
| $FeCl_3$ | 1 | 1 | — | — | 0.93 | 0.95 | — |
| $CoCl_2$ | 0.35 | 0.15 | 0.19 | 0.13 | 0.36 | — | 0.51 |
| $NiCl_2$ | 0.05 | 0.05 | 0.15 | 0.10 | 0.08 | 0.05 | 0.17 |
| $K_2RuCl_6$ | 0.20 | 0.20 | 0.46 | 0.36 | 0.30 ES | 0.31 ES | — |
| | 0.72 | 0.72 | 0.78 | 0.71 | | | |
| $(NH_4)_3[RhCl_6]$ | 0.10 | 0.09 | 0.21 | 0.18 | 0.13 | 0.10 | 0.52 |
| | | | 0.37 | 0.28 | | | |
| $PdCl_2$ | 0.55 | 0.45 | 0.72 | 0.60 | 0.64 | — | 0.70 |
| $K_2OsO_4$ | 0.13 | 0.14 | 0.25 | 0.21 | — | — | — |
| | 0.80 | 0.82 | 0.90 | 0.73 | — | — | — |
| $H_2PtCl_4$ | 0.51 | 0.77 T | 0.76 | 0.71 | 0.75 | — | 0.80 |
| | 0.75 ES | | | 0.66 | 0.87 | — | — |
| $H_2PtCl_6$ | 0.51 | 0.78 T | 0.75 | — | 0.70 | — | 0.80 |
| | 0.75 ES | — | — | — | 0.90 | — | — |

T – Tail
ES – Elongated spot
FP – Frontal proeminence

**1.** In the solvents consisting of 4 parts of benzyl alcohol and 1 part of 10–12N HCl, the ions have sufficiently different migration rates and are distributed along the whole chromatogram. The replacing of 10 N HCl by 12N HCl doesn ot substantially change the migration order, diminishing only the $R_F$-values.

The separated spots are uniform enough except for those of $Ag^+$ and $Pb^{2+}$ ions (which form insoluble chlorides) extending from the starting line up to the solvent front according to the amount spotted. Tungstate and tellurate ions also tail due to the forming of isopolyacids. $Fe^{3+}$-ions, present in the chromatographic paper as well as those spotted, concentrate in the solvent front, but give a tail extending on the whole chromatogram according to their amount.

With these solvents a great and various number of ions can be separated. In figure 1 one shows the separation of $^7Be$, $^{114}In$, $^{65}Zn$ and $^{72}Ga$ as well as of Al, V, Ti, U and Tl in a 12N HCl solvent.

**2.** The addition of ethanol to benzyl alcohol solvents favours the increase in the $R_F$-values of some ions but simultaneously a tendency towards the crowding of ions around the aqueous front is noticed. The migration of this front depends on the composition of the solvent.

As expected the increase in the amount of benzyl alcohol diminishes the $R_F$-values, but does not substantially change the migration order. The replacing of 8N HCl by 6N HCl does not produce essential changes either.

The solvents composed of benzyl, ethyl alcohol and HCl permit the separation of several elements of the ammonium sulphide group. Special qualities owns the solvent composed of benzyl alcohol, ethyl alcohol and 6N HCl (2 : 2 : 1) which gives a good separation of Tl(III), Ga, In, Be, and Al. In figure 2 are illustrated the separation of $^{204}$Tl, $^{72}$Ga, $^{114}$In, $^{51}$Cr, $^{91}$Y and $^{181}$Hf.

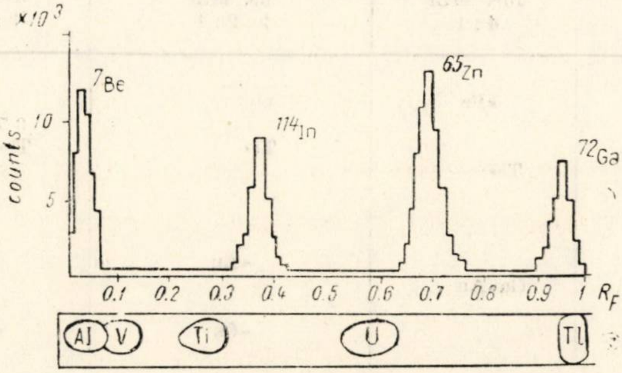


Fig. 1. — Separation of $^{7}$Be, $^{114}$In, $^{65}$Zn and $^{72}$Ga as well as Al, V, Ti, U and Tl in benzyl alcohol-12N HCl (4 : 1).

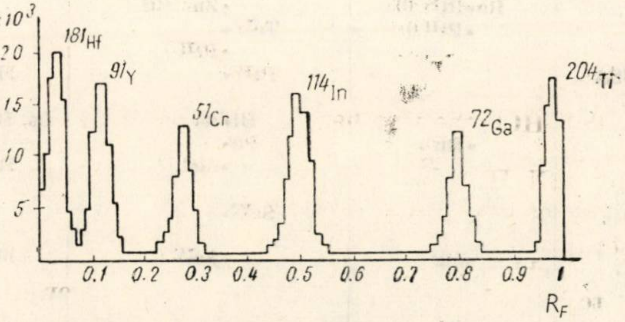


Fig. 2. — Separation of labelled inorganic substances in benzyl alcohol-ethyl alcohol and 6N HCl (2 : 2 : 1)

**3.** The replacing of ethanol by acetone does not produce any improvement. On the contrary one notices a tendency towards the dividing of the ions into three groups :

a. — Ions with great $R_F$-values and strong tendency towards the forming of complex chlorides, placed in the vicinity of the solvent front.

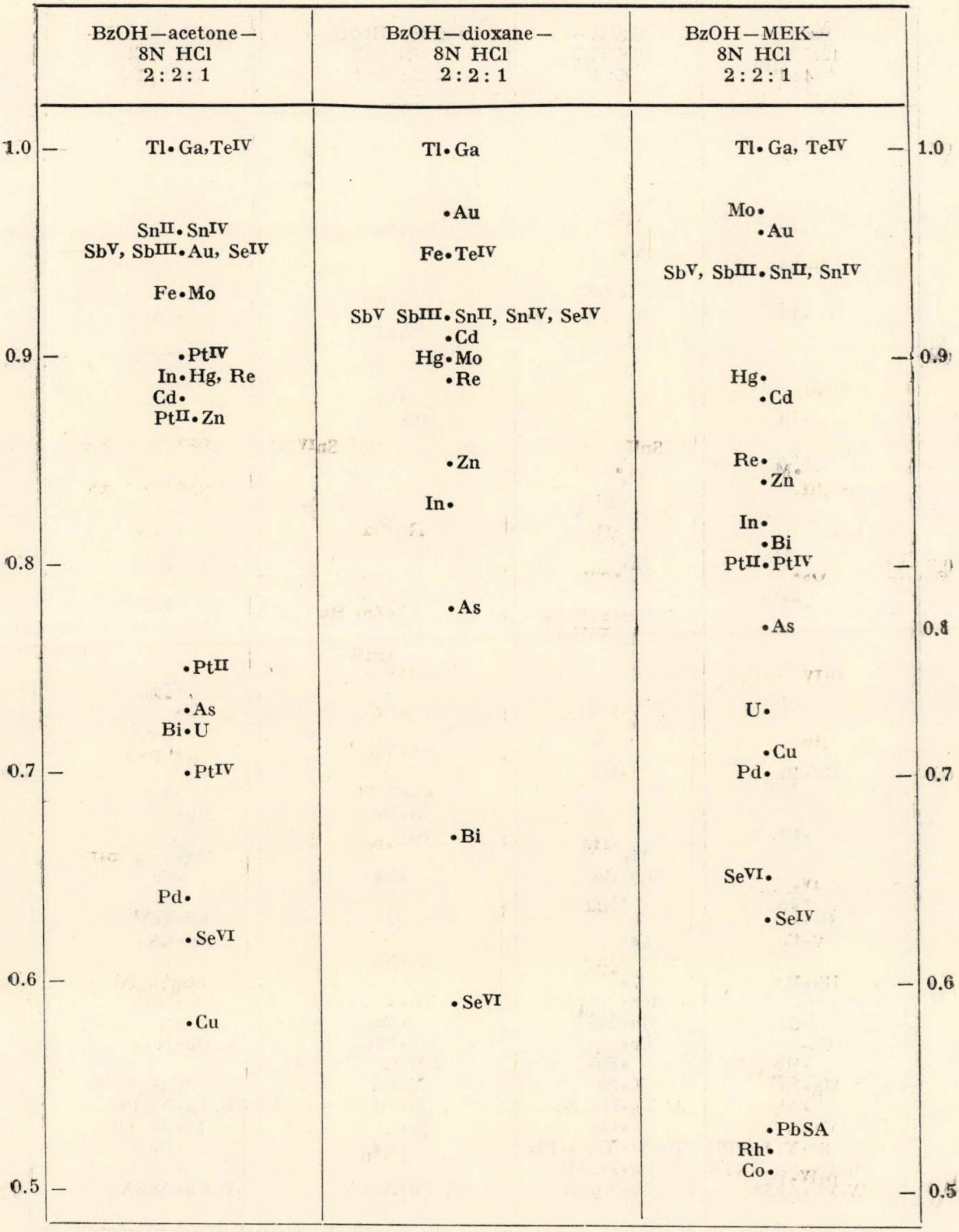
b. — Ions with mean $R_F$-values migrating in the neighbourhood of the aqueous front.

c. — Ions with small $R_F$-values retained near the starting line.

The changing of benzyl alcohol-acetone ratio does not lead to solvents with special qualities.

*Table*

| | BzOH— 12N HCl 4 : 1 | BzOH— 10N HCl 4 : 1 | BzOH—EtOH— 8N HCl 2 : 2 : 1 | BzOH—EtOH— 8N HCl 3 : 1 : 1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 — | •Fe | •Fe | | | — 1.0 |
| | Tl• | | Tl• | Tl• | |
| | | Tl• | | | |
| | Ga•Au | | | | |
| | •Te$^{IV}$ | | •Au | | |
| | | Ga•Au | | | |
| 0.9 — | | | •Os | •Au | — 0.9 |
| | Sn$^{II}$•Sn$^{IV}$ | | | | |
| | | Sn$^{II}$•Sn$^{IV}$ | Sb$^{V}$, Sb$^{III}$•Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$ SA | Sb$^{V}$•Sb$^{III}$ SA | |
| | •Mo | •Te$^{IV}$ | | | |
| | Sb$^{III}$• | | | Sn$^{II}$•Sn$^{IV}$ SA | |
| | •Sb$^{V}$ | Sb$^{V}$•Sb$^{III}$ | | | |
| | | •Os | Re•Ga | •Ga | |
| | •Re | | | | |
| 0.8 — | Os• | •Mo | | | — 0.8 |
| | •Hg | | Hg•Cd | | |
| | | Re•Pt$^{IV}$ (t) | •Zn, Ru | | |
| | | •Pt$^{II}$ (t) | Te$^{IV}$• | | |
| | | | •Pt$^{II}$ | | |
| | Pt$^{IV}$•Pt$^{II}$SA | | Pt$^{IV}$• | Hg• | |
| | •Cd | | | •Zn | |
| | | | Bi•As | Os, Re• | |
| | Ru• | •Ru | Pd• | •Te$^{IV}$ | |
| | | | •Mo | Ru•Pt$^{II}$ | |
| 0.7 — | •Zn | | | | — 0.7 |
| | | | Se$^{VI}$• | | |
| | | •Hg | •Se$^{IV}$ | Mo• | |
| | | | | •Cd, Pt$^{IV}$ | |
| | Se$^{IV}$• | | | | |
| | •As | •Cd | | | |
| | | | | •As | |
| | | •Zn | | | |
| 0.6 — | | | | Pd•Se$^{IV}$ | — 0.6 |
| | | •Se$^{IV}$ | | | |
| | U• | | | Bi• | |
| | | •As | | | |
| | •Se$^{VI}$ | | | | |
| | Pd• | | | •Se$^{VI}$ | |
| | | | •In | | |
| | Pt$^{IV}$•Pt$^{II}$ | | | | |
| 0.5 — | | | | | — 0.5 |


BzOH—acetone—
8N HCl
2 : 2 : 1
BzOH—dioxane—
8N HCl
2 : 2 : 1
BzOH—MEK—
8N HCl
2 : 2 : 1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
Tl• Ga, Te$^{IV}$
Sn$^{II}$• Sn$^{IV}$
Sb$^{V}$, Sb$^{III}$•Au, Se$^{IV}$
Fe•Mo
•Pt$^{IV}$
In•Hg, Re
Cd•
Pt$^{II}$•Zn
•Pt$^{II}$
•As
Bi•U
•Pt$^{IV}$
Pd•
•Se$^{VI}$
•Cu
Tl•Ga
•Au
Fe•Te$^{IV}$
Sb$^{V}$ Sb$^{III}$•Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, Se$^{IV}$
•Cd
Hg•Mo
•Re
•Zn
In•
•As
•Bi
•Se$^{VI}$
Tl•Ga, Te$^{IV}$
Mo•
•Au
Sb$^{V}$, Sb$^{III}$•Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$
Hg•
•Cd
Re•
•Zn
In•
•Bi
Pt$^{II}$•Pt$^{IV}$
•As
U•
•Cu
Pd•
Se$^{VI}$•
•Se$^{IV}$
•PbSA
Rh•
Co•

| | BzOH– 12N HCl 4 : 1 | BzOH– 10N HCl 4 : 1 | BzOH–EtOH– 8N HCl 2 : 2 : 1 | BzOH–EtOH– 8N HCl 3 : 1 : 1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 – | | | | | – 0.5 |
| | •Cu | | Ru•Be | | |
| | | Pd• | | | |
| | | •Se$^{VI}$ | | | |
| | •Bi | | U• | •In | |
| | | | •Li | | |
| 0.4 – | | | | | – 0.4 |
| | | | •Cu | | |
| | •In | | Rh• | | |
| | | | | Ru• | |
| | •Co | | | | |
| | | U• | | •U | |
| | | •Bi | | | |
| | | | •Ti | | |
| | | •Cu | | | |
| 0.3 – | | In• | | Be•Cu | – 0.3 |
| | •Ti | | •V | •Rh | |
| | | | •Os | | |
| | | | | •Li | |
| | | •Pb(t) | •Cr | Ti• | |
| | | | Rh•Mn | •Os | |
| 0.2 – | Ru•Be | •Ru | | | – 0.2 |
| | | | Co•Te$^{VI}$ | •V | |
| | | | Al•Mg | Rh• | |
| | •Li | | Sc• | | |
| | | Ti• | | Mn• | |
| | | Co•Be | •Ni | •Cr | |
| | •Te$^{VI}$ | •Os | | | |
| | Os• | | | Co•Te$^{VI}$ | |
| | V•Cs | Cs• | | Mg•Cs | |
| | | •Li | Cs•Na | | |
| 0.1 – | Rh•Mn | V• | | Sc•Al, Ni | – 0.1 |
| | | Rh• | Th• | •Na | |
| | •Sc | Mn•Te$^{VI}$ | •Ca | | |
| | Cr• | Cr• | Rb•PR | Rb•K | |
| | •Rb | •Rb | PR•K | | |
| | Mg•Ni | K•Ni | Y•La | Ca• | |
| | •Al | Al, Mg•Na, Sc | Zr•Hf | Th, La•Y, PR | |
| | Ca•K | •Ca | Sr• | Sr•Zr, Hf | |
| | Sr•Y, La, PR | Th, Sr•Y, La, PR | •Ba | •Ba | |
| | Th, Ba•Na, Zr, Hf | Ba•Zr, Hf | | | |
| 0.0 – | W, Pb•AgSA | W•AgSA | W, Pb•AgSA | W,Pb•AgSA | – 0.0 |

BzOH = Benzyl alcohol    EtOH = Ethyl alcohol

t = Tail    SA = Elongated spot

*Table 4 (continued)*

| | BzOH—acetone—<br>8N HCl<br>2 : 2 : 1 | BzOH—dioxane—<br>8N HCl<br>2 : 2 : 1 | BzOH—MEK—<br>8N HCl<br>2 : 2 : 1 | |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 — | | | | — 0.5 |
| | | •Cu | •Te$^{VI}$ | |
| | | | •V | |
| 0.4 — | | | Be•Li | — 0.4 |
| | •Co | | | |
| | | | Ti• | |
| | | | •Sc | |
| | | | Cr• | |
| | | •RuSA | •Mn | |
| 0.3 — | LI•RuSA | | | — 0.3 |
| | •Be | Be•Li | | |
| | | | •Mg | |
| 0.2 — | | | | — 0.2 |
| | •V | | | |
| | | | Ni• | |
| | | | •Al | |
| | | Mn• | | |
| | Te$^{VI}$• Ti, Mn | V•Te$^{VI}$ | | |
| | •Rh | Ti• | | |
| | | | •Na | |
| | | | Zr•Th | |
| 0.1 — | Cs•Na, Cr | Sc•Rh | | — 0.1 |
| | | •Cr | Y•Cs | |
| | Ni•Sc | Cs• | | |
| | Rb•K, Mg | •Na, Mg | Hf, Rb•K, Ca, PR | |
| | | Rb• | PR•La | |
| | | Ni•K | | |
| | Al• | Al• | | |
| | Y•Ca | •Ca | Sr• | |
| | Hf, Zr, Sr•La, PR, Th | Hf, Zr, Sr•Y, La, PR, Th | | |
| | | | Ba• | |
| 0.0 — | W, Pb, Ba•AgSA | W, Pb, Ba•AgSA | W•AgSA | — 0.0 |

MEK = Methyl ethyl ketone
PR = Rare earths

**4.** In the solvents containing methyl ethyl ketone the inorganic ions are crowding around the starting line and solvent front. Such solvents are not suitable for the separation of a great number of ions.

**5.** In the solvents containing dioxan the inorganic ions exhibit migration rates much different and distribute uniformly enough along the whole chromatogram.

The solvent consisting of 2 : 2 : 1 benzyl alcohol, dioxan and 8N HCl is suitable for the separation of a great number of inorganic ions.

In figure 3 is illustrated the separation of Cs, Ni, Sc, Co, As, Hg and Tl labelled by radioactive tracers.

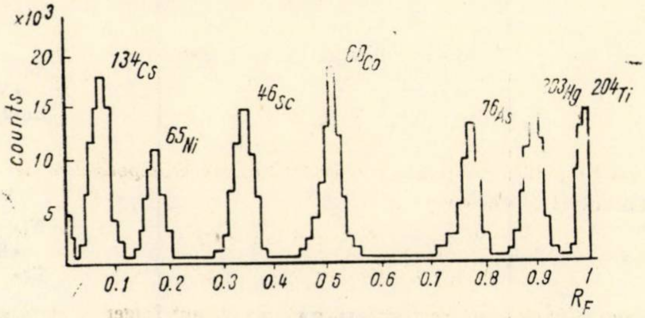


Fig. 3. — Separation of labelled inorganic substances in benzyl alcohol-dioxane-8N HCl (2 : 2 : 1).

## CONCLUSIONS

The solvents consisting of benzyl alcohol and 1—8N HCl are not miscible, they form two phases difficultly to separate and are not suitable for separations. 10N and 12N HCl and benzyl alcohol in a ratio of 1 : 4 form homogeneous mixtures in which inorganic ions distribute along the whole chromatogram. The addition of ethanol, acetone, methyl ethyl ketone or dioxan favours the miscibility of the solvents and permit to use less concentrated hydrochloric acid solutions. These solvents, especially those composed of benzyl alcohol, ethyl alcohol and 6N HCl in a ratio of 2 : 2 : 1 and benzyl alcohol-dioxan 8N HCl in a ratio of 2 : 2 : 1, exhibit the tendency of distributing the ions on the whole chromatogram thus allowing the carrying out of multiple separations, especially of the elements included in the ammonium sulphide group.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 325–333 (1968)

# MIKROBESTIMMUNG DER KOMPONENTEN EINIGER MISCHDÜNGEMITTEL DES TYPS NPK IN EINER PROBE*

D. CEAUŞESCU und M. AŞTELEANU

vom Pädagogischen Institut, Fakultät für Physik und Chemie der Universität Timişoara
str. Pestalozzi, 16

*Eingegangen am 19. April 1967*

Es wird die Bestimmung, in einer Probe, der Komponenten der löslichen Mischdüngemittel beschrieben :

I $NH_4NO_3-(NH_4)_2HPO_4-KCl$
II $NH_4NO_3-(NH_4)_2HPO_4-K_2SO_4$

Die vorgeschlagenen Verfahren gründen sich auf folgende Betrachtungen : a) die Überführung in die entsprechenden Säuren mittels eines stark sauren Ionenaustauschers in H-Form ; b) die Bestimmung der Gesamtmenge der gebildeten Mineralsäuren mittels Titration mit NaOH ; c) die acidimetrische Bestimmung des gebildeten Mononatriumphosphats durch Umsetzen mit Ceronitrat ; d) die mercurimetrische Bestimmung des $Cl^-$-Ions, oder die titrimetrische Bestimmung des $SO_4^{2-}$-Ions als Bariumsulfat gegen Natriumalizarinsulfonat ; e) die Berechnung der $NO_3^-$-Konzentration aus der Differenz.

## I. DIE ANALYSE DES MISCHDÜNGEMITTELS DES TYPS $NH_4NO_3-(NH_4)_2HPO_4-KCl$

*Prinzip der vorgeschlagenen Methode* : Die wäßrige Lösung des Mischdüngemittels, wird über einen stark sauren Ionenaustauscher in H-Form geführt. Die Summe der gebildeten Mineralsäuren, $HNO_3 + H_3PO_4 + HCl$, wird mit Natronlauge gegen Bromphenolblau titriert, wobei $NaNO_3 + NaH_2PO_4 + NaCl$ gebildet werden. Danach gibt man Ceronitrat im Überschuß hinzu, welches mit $NaH_2PO_4$ reagiert und $CePO_4 + NaNO_3 + 2HN_3O$ ergibt. Die gebildete Salpetersäure wird mit Natronlauge titriert und der erhaltene Wert stellt den Phosphorsäuregehalt dar. Anschließend wird mit Salpetersäure angesäuert und die Chloride mercurimetrisch, unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator, (Bromphenolblau wirkt als Kontrastkomponente) bestimmt. Den Salpetersäuregehalt erhält man aus der Differenz, und hat somit den Gehalt der Komponenten $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $Cl^-$ gefunden.

---

* Teilergebnisse der ersten dieser Arbeiten wurden bei der Hundertjahrfeier der Bukarester Universität angeführt, 1965 ; der zweite Teil wurde der 3. Landeskonferenz für Chemie, Timişoara, 1966 mitgeteilt.

Der $K^+$-Gehalt ist äquivalent dem $Cl^-$-Gehalt, während derjenige an $NH_4^+$ dem $NO_3^-$ - und $PO_4^{3-}$-Gehalt gleichkommt (1 $HPO_4^-$ entspricht 2 $NH_4^+$).

Falls ein Gemisch von primärem und sekundärem Ammoniumphosphat vorliegt, wird der Gehalt an sekundärem Ammoniumphosphat in einer separaten Probe der Salzlösung, durch Titration mit Salzsäure zu primärem Ammoniumphosphat, unter Benützung von Bromphenolblau als Indikator, laut der Reaktion: $(NH_4)_2HPO_4 + HCl \rightarrow NH_4H_2PO_4 + NH_4Cl$ bestimmt.

Wenn man zur Lösung, die durch den Austauscher geführt wurde, Ceronitrat hinzugibt, erhält man die Gesamtphosphorsäuremenge. Aus der Differenz läßt sich der Gehalt an primärem Ammoniumphosphat berechnen.

Wenn ein Düngemittel mit Calcium- und Ammoniumphosphat vorliegt, so wird der Ammoniumgehalt in der wäßrigen Ausgangslösung, durch Zugabe eines Überschusses an titrierter Natronlauge 30 Minuten langem Kochen zur Vertreibung des $NH_3$ und Rücktitration der freien Natronlauge, bestimmt.[1]

Der Ionenaustausch geht ohne Schwierigkeiten vor sich.

Zur Titration der ersten Stufe der Phosphorsäure (Bildung von $NaH_2PO_4$), können folgende Indikatoren verwendet werden: Methylorange, Dimethylgelb oder Bromphenolblau. Wir haben letzteres gewählt, da es sich als Kontrastkomponente bei der mercurimetrischen Bestimmung des $Cl^-$-Ions[2] als nützlich erwies, und andererseits, als der beste Indikator zur Neutralisierung der ersten Stufe der Phosphorsäure empfohlen wird.[3] Bromphenolblau hat sich auch bei den Versuchen zur Bestimmung der Phosphate in Gegenwart von Ceronitrat sehr gut bewährt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Gemisch mit anderen Säuren, geschieht am einfachsten, durch Neutralisation zu $NaH_2PO_4$, Bindung des $PO_4^{3-}$-Ions in der Form eines schwerlöslichen Trimetallsalzes und Titration mit Natronlauge der zwei gleichzeitig freigesetzten Säureäquivalenten. Zu diesem Zweck wurden Calciumchlorid,[4,5] Bleinitrat[6,7] Silbernitrat[8-10] und Ceronitrat[11] vorgeschlagen.

Wir wählten Ceronitrat, welches eine sehr schwerlösliche Verbindung ergibt: $NaH_2PO_4 + Ce(NO_3)_3 \rightarrow CePO_4 + NaNO_3 + 2HNO_3$.

Als Indikator wurde ein Gemisch von Bromcresolgrün-Methylorange benützt,[11,12] während wir, wie weiter oben erwähnt, sehr gute

---

[1] R. P. LANGGUTH, I. H. PAYNE JR. und P. G. ARAVAN, *J. Agric. Food chem.*, **3**, 656 (1955).

[2] F. E. CLARKE, *Analyt. Chem.*, **22**, 553 (1950).

[3] G. JANDER und K. F. JAHR, „Maßanalyse", II, Samml. Göschen, Stuttgart, 1940, S. 28.

[4] J. BONGRATZ, *Arch. Pharm.*, **222**, 846 (1884), in W. FRESENIUS und G. JANDER, „Handbuch der analytischen Chemie", Springer, Berlin, Band Va beta, 1953, S. 141.

[5] I. M. KOLTHOFF, „Die Maßanalyse", II. Auf., Teil II, 1931, S. 146.

[6] M. WAGENAAR, *Pharm. Weekblad*, **48**, 845 (1911); in *Chem. Zentr.*, **1911**, II, 721.

[7] I. S. LAKOMKIN, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 679 (1958).

[8] J. M. WILKIE, *J. Soc. Chem. Ind.*, **28**, 68 (1909); in *Chem. Zentr.*, **1909**, I, 1114.

[9] A. SANFOURCHE und B. FOCET, *Bull. Soc. chim. France*, **53**, 963 (1933).

[10] G. BRUNNISHOLTZ, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 2028 (1947).

[11] E. RANKE-MADSEN und I. KJAERGARD, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 735 (1953); in *Z. analyt. Chem.*, **143**, 55 (1954).

[12] K. KADIČ, Chem. průmysl., **10**, 627 (1960); in *Chem. Zentr.*, **1961**, 16218.

Ergebnisse mit Bromphenolblau erzielten. Sowohl bei der Titration der Gesamtmineralsäuren als auch der Phosphate, führt man die Operation bis zum Farbumschlag nach Blau-Violett (die Farbveränderungen sind: gelb, grün-gelb, grau, blau mit violetter Tönung).

Der $CePO_4$-Niederschlag stört die Titration nicht und muß daher nicht entfernt werden. Der Farbumschlag ist sehr scharf. Man benützt eine etwas größere Menge Indikator, da er in einem gewissen Maße vom Niederschlag adsorbiert wird. Ein kleinerer oder größerer Überschuß an Ceronitrat beeinflußt die Bestimmung nicht.

Wie bekannt, ist die mercurimetrische Titration des $Cl^-$-Ions [2] empfindlicher als die argentometrische und wird immer häufiger in verschiedenen Gebieten der angewandten analytischen Chemie verwendet. Unter den beschriebenen Bedingungen ergaben die Versuche keinen zusätzlichen Verbrauch an Reagentien für die Blindprobe, so daß sich keine Korrekturen für die Indikatoren als nötig erwiesen.

## *Experimentelles*

Die Versuche wurden an Salpeter-, Phosphor- und Salzsäuremischungen bekannter Konzentrationen ausgeführt (Tabelle 1) und an einem künstlich hergestellten Mischdünger aus Ammoniumnitrat, Ackerdünger, selbstpräpariertem Ammoniumphosphat und technischem Kaliumchlorid nachgeprüft (Tabelle 2).

*Tabelle 1*

**Experimenteile Ergebnisse für bekannte Gemische von Salpeter-, Phosphor- und Salzsäuren**

| Genommen | | | Hinzugegeben | Titriert mit NaOH 0,1 m | | | | Titriert mit $Hg(NO_3)_2$ 0,025 m | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ml $H_3PO_4$ 0,1m | ml $HNO_3$ 0,1m | ml HCl 0,1m | ml $Ce(NO_3)_3$ 0,1m | I | | II | | | |
| | | | | *gef.* | *ber.* | *gef.* | *ber.* | *gef.* | *ber.* |
| 1,50 | — | — | 2,00 | 1,14<br>1,16 | 1,15 | 2,28<br>2,28 | 2,30 | | |
| 1,50 | — | — | 4,00 | 1,15<br>1,16 | 1,155 | 2,28<br>2,30 | 2,30 | | |
| 1,00 | — | — | 2,00 | 0,76<br>0,77 | 0,755 | 1,52<br>1,54 | 1,53 | | |
| — | 1,00 | — | — | 1,18<br>1,20 | 1,19 | — | — | | |
| — | — | 1,00 | — | 0,80<br>0,80 | 0,80 | — | — | 2,00<br>2,04 | 2,02 |
| 1,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,74<br>2,76 | 2,745 | 1,52<br>1,54 | 1,53 | 2,00<br>2,00 | 2,02 |
| 1,00 | 0,50 | 1,00 | 2,00 | 2,16<br>2,18 | 2,15 | 1,50<br>1,52 | 1,53 | 2,00<br>2,00 | 2,02 |
| 1,00 | 1,00 | 0,50 | 2,00 | 2,32<br>2,34 | 2,345 | 1,52<br>1,52 | 1,53 | 1,02<br>1,00 | 1,01 |
| 0,50 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,38<br>2,38 | 2,37 | 0,76<br>0,76 | 0,755 | 2,01<br>2,00 | 2,02 |

Für den Kationenaustausch wählten wir von den verschiedenen Verfahren, dasjenige, welches eine größere Menge von Flüssigkeit durchfließen läßt, den ersten, zur Einstellung des Gleichgewichtes nötigen Teil weggießt, und zur Analyse den nachher erhaltenen Durchfluß zurückbehält. Dieses Verfahren belastet den Ionenaustauscher erheblich mehr als das übliche, welches ein gemessenes Volumen der zu analysierenden Lösung hindurchfließen läßt und danach mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion wäscht, aber es ist einfacher und rascher, da das Waschen vermieden wird.

*Tabelle 2*

**Experimentelle Ergebnisse für ein von uns hergestelltes Mischdüngemittel**

| Genommen*), mg | | | | | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NO_3^-$ | $PO_4^{3-}$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $K^+$ | $NO_3^-$ | $PO_4^{3-}$ | $NH_4^+$ | $Cl^-$ | $K^+$ |
| 6,14 | 11,10 | 5,87 | 3,55 | 3,91 | 6,08 | 11,15 | 5,87 | 3,55 | 3,91 |
| 6,14 | 11,10 | 5,87 | 3,55 | 3,91 | 5,95 | 11,05 | 5,80 | 3,62 | 3,98 |
| 6,14 | 11,10 | 5,87 | 3,55 | 3,91 | 6,20 | 11,15 | 5,90 | 3,49 | 3,83 |

*) Der Gehalt der verschiedenen Komponenten wurde durch eine vorhergehende Analyse der einzelnen Düngemittel bestimmt ($NH_4NO_3$ mit Formaldehyd und Ionenaustausch, $(NH_4)_2HPO_4$ mit $Ce(NO_3)_3$ und Ionenaustausch, KCl mercurimetrisch und Ionenaustausch). Es wurde stets vorausgesetzt, daß das Chlorid nur als Kaliumchlorid vorliegt.

## *Analysengang*

Eine genaue Einwaage von 0,3 g Mischdünger bringt man in einen 100 ml-Meßkolben und löst ihn durch 30′ lange währendes Schütteln, auf. Die — eventuell filtrierte — Lösung führt man durch 7—8 ml stark sauren Ionenaustauscher in H-Form (die Neutralität wird geprüft) der sich in einer Austauschsäule von ca. 1 cm Durchmesser befindet. Die Durchlaufsgeschwindigkeit beträgt 1—2 Tropfen per Sekunde, die ersten 20 ml gießt man weg, die folgenden 10—15 ml werden zur Analyse aufbewahrt.

10 ml der durch den H-Austauscher geführten Lösung versetzt man mit 6 Tropfen 0,05 %iger Bromphenolblaulösung und titriert mit einer 0,1 n NaOH-Lösung, bis zum Auftreten der ersten blau-violetten Färbung. Der erhaltene Wert stellt die Summe von Salpeter-, Phosphor- und Salzsäure dar ($H_3PO_4$ wird bis zu $NaH_2PO_4$ titriert).

Man gibt sodann 2—4 ml 0,1 m Ceronitratlösung hinzu und titriert von neuem mit 0,1 n NaOH-Lösung (falls es zweckmäßig sein sollte, eine 0,05 n Lösung) bis zum Umschlag nach Blau-Violett. Es finden folgende Umsetzungen statt:

$$NaH_2PO_4 + Ce(NO_3)_3 \rightarrow CePO_4 + NaNO_3 + 2HNO_3$$

$$2HNO_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_3$$

Der Phosphatgehalt wird aufgrund der Beziehung

$$1 \text{ ml } 0{,}1\text{n NaOH} = 1{,}5487 \text{ mg P} = 4{,}765 \text{ mg } PO_4^{-}$$

berechnet.

Anschließend gibt man 0,5 ml 0,1 n $HNO_3$ und einen Tropfen einer alkoholischen 1 %igen Diphenylcarbazonlösung hinzu und titriert mit 0,05 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag nach Violett und erhält so den $Cl^-$-Gehalt:

$$1 \text{ ml } 0{,}05\text{n } Hg(NO_3)_2 = 1{,}772 \text{ mg } Cl^-$$

Der Kaliumgehalt wird aufgrund der Beziehung

$$1{,}772 \text{ mg } Cl^- \text{ entsprechen } 1{,}995 \text{ mg } K^+$$

berechnet.

Die Nitratmenge erhält man aus der Differenz:

$$\left(V_1 - \frac{V_2}{2} - 2V_3\right) \cdot 6{,}2 = \text{mg } NO_3^-$$

wobei $V_1$ = ml 0,1n NaOH die zur Titration von $HNO_3 + H_3PO_4 + HCl$ benützt wurden

$V_2$ = ml 0,1n NaOH die zur Titration der Phosphate, nach Hinzugabe von $Ce(NO_3)_3$ benützt wurden

$V_3$ = ml 0,05n $Hg(NO_3)_2$ die zur Bestimmung von $Cl^-$ verbraucht wurden.

Im Falle des sekundären Ammoniumphosphats * ist die Ammoniakmenge durch folgende Beziehung gegeben :

$$\left(V_1 + \frac{V_2}{2} - 2V_3\right) \cdot 1{,}7 = \text{mg } NH_3$$

Der Prozentsatz der verschiedenen Komponenten wird berechnet durch Multiplikation mit 3,33 der Werte die für die 10 ml-Proben (0,3g/100 ml) gefunden wurden.

## II. DIE ANALYSE DES MISCHDÜNGEMITTELS DES TYPS $NH_4NO_3-(NH_4)_2HPO_4-K_2SO_4$

*Prinzip der vorgeschlagenen Methode* : Die wäßrige Lösung des Kunstdüngers wird über einen stark sauren Ionenaustauscher, in H-Form, geführt. Das $SO_4^{2-}$-Ion wird mit einem genau gemessenen Volumen einer $Ba(ClO_4)_2$-Lösung in Überschuß, gefällt. Die Summe der gebildeten Mineralsäuren wird ebenso wie in Methode I, bestimmt. Man fügt Ceronitrat in kleinen Mengen hinzu und titriert jedesmal mit NaOH-Lösung die gebildete Salpetersäure zurück, bis kein Umschlag des Bromphenolblaus mehr zu bemerken ist. So wird ein minimaler Überschuß des Ceronitrats, außer der zur Bindung des Phosphats nötigen Menge, verbraucht. Zur Blockierung des $Ce^{3+}$-Ions wird Dimercaptopropanol benützt. Danach säuert man mit Perchlorsäure an, gibt Bariumsulfatsuspension hinzu, und titriert den Überschuß der $Ba^{2+}$-Ionen mit $Na_2SO_4$-Lösung gegen Natriumalizarinsulfonat. Das $NO_3$-Ion berechnet man aus der Differenz.

Außer den Bemerkungen die bei der vorhergehenden Methode gemacht wurden, ist noch folgendes hinzuzufügen :

In einer anderen Arbeit [13] untersuchten wir die Möglichkeit der Bestimmung, in einer Probe, der Mineralsäuren $HNO_3-H_3PO_4-H_2SO_4-HCl$ im Gemisch, und zwar die Phosphate ebenfalls mit Hilfe des Ceronitrats, während die Sulfate als $BaSO_4$, unter Benützung des Natriumalizarinsulfonats als Adsorptionsindiktor [14] und von $BaSO_4$-Suspension als Adsorptionsstütze, [15] und $Cl^-$ mercurimetrisch bestimmt wurden.

---

* Wenn ein Gemisch von primärem und sekundärem Ammoniumphosphat vorliegt, so ist der an Phosphat gebundene Ammoniakgehalt durch die Beziehung : $\left[2V_4 + \left(\frac{V_2}{2} - V_4\right)\right] \cdot 1{,}7 =$ $=$ mg $NH_3$ gegeben, wobei $V_4$ = ml 0,1 n HCl die zum Umsatz $(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$ verbraucht wurden (s. weiter oben).

Die als primäres Ammoniumphosphat gebundene Ammoniakmenge ist durch die Beziehung $\left(\frac{V_2}{2} - V_4\right) \cdot$ 1,7 mg $NH_3$ gegeben.

Falls das Düngemittel Calcium- und Ammoniumphosphat enthält, bestimmt man den Gesamtammoniakgehalt so wie es Seite 326 beschrieben wurde.

[13] D. Ceauşescu, „Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan", Ed. Acad. Bukarest, 1966, S. 187.

[14] J. S. Fritz und M. O. Freeland, *Analyt. Chem.*, 26, 1953 (1954).

[15] M. Le Peintre und J. Richard, *Chem. Analit*, 39, 331 (1957).

Bei dieser Gelegenheit wurde die große Adsorptionskraft des $CePO_4$ hauptsächlich gegenüber dem $SO_4^{2-}$-Ion, aber auch gegenüber dem $Ba^{2+}$-Ion konstatiert. Als beste Methode zur Bestimmung des $SO_4^{2-}$-Ions in Gegenwart des $PO_4^{3-}$-Ions, ergaben die Untersuchungen das Fällen vorerst, des $SO_4^{2-}$-Ions als $BaSO_4$ mit Hilfe von $Ba(ClO_4)_2$ im Überschuß, gefolgt von dem des $PO_4^{3-}$-Ions als $CePO_4$. Es wurde auch festgestellt welches die Höchstmenge an $PO_4^{3-}$-Ion in der Probe sein kann, für welche die Adsorption vernachlässigbar ist. Den $SO_4^{2-}$-Gehalt erhält man durch Rücktitration der nicht umgesetzten $Ba^{2+}$-Ionen.

Das $Ce^{3+}$-Ion gibt eine farbige Verbindung mit Natriumalizarinsulfonat und verhindert so seine Verwendung als Indikator bei der Sulfatbestimmung. Um dies zu vermeiden wird, in dem vorher beschriebenen Verfahren der $Ce^{3+}$-Überschuß durch einen kleinen Überschuß an Phosphorsäure gebunden.

Aufgrund der Feststellung daß $Ce^{3+}$ durch Dimercaptopropanol gut maskiert wird, ebenso wie Hg, Cd, Zn, As, Sb, Sn, Pb, Bi,[16] verwendeten wir es als einfaches Mittel zu diesem Zweck, nämlich zur Komplexierung des Ce-Überschusses, was aber bei einer Bestimmung von $Cl^-$ in derselben Probe nicht mehr möglich ist.

10,5 mg $Ce(NO_3)_3$ können sehr gut durch 4 Tropfen einer Lösung die aus 8 Tropfen Dimercaptopropanol (Hersteller SERVA) in 4 ml Äthylalkohol besteht, gebunden werden.

## *Experimentelles*

Die Versuche wurden an Salpeter-, Phosphor- und Schwefelsäuremischungen in verschiedenen Verhältnissen ausgeführt (Tabelle 3) und an einem künstlich hergestellten Mischdünger, aus Ammoniumnitrat, Ackerdünger, selbst präpariertem Ammoniumphosphat und technischem Kaliumsulfat, nachgeprüft (Tabelle 4).

Unter den gegebenen Bedingungen ergaben die Versuche keinen zusätzlichen Verbrauch an Reagentien, so daß keine Korrekturen für die Indikatoren angewendet werden mußten.

Der Ionenaustausch der Lösung des Mischdüngers wurde ebenso wie im Verfahren I ausgeführt.

## *Analysengang*

Eine genaue Einwaage von 0,3 g Mischdünger bringt man in einen 100 ml-Meßkolben und löst durch 30′ lange währendes Schütteln, auf. Die — eventuell filtrierte — Lösung führt man über 7—8 ml stark sauren Ionenaustauscher in H-Form, der sich in einer Austauschsäule von 1 cm Durchmesser befindet. Die Durchlaufsgeschwindigkeit beträgt 1—2 Tropfen per Sekunde. Die ersten 20 ml gießt man weg, die folgenden 10—15 ml werden zur Analyse aufbewahrt. 15 ml der durch der H—Austauscher geführten Lösung, versetzt man, mit einem genau gemessenem Volumen einer 0,05 n $Ba(ClO_4)_2$ Lösung im Überschuß zur vorhandenen Schwefelsäure, sowie mit 3 Tropfen einer alkoholischen 0,05 %igen Bromphenolblaulösung und schüttelt gut um, wonach man mit 0,05 n NaOH-Lösung, bis zum Farbumschlag nach Blau-Violett titriert.

Der erhaltene Wert stellt die Summe von Salpeter-, Phosphor- und Schwefelsäure dar ($H_3PO_4$ wird bis zu $NaH_2PO_4$ titriert).

---

[16] R. Pribil und Z. Roubal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 1162 (1954).

*Tabelle 3*

**Experimentelle Ergebnisse für bekannte Gemische von Salpeter-, Phosphor- und Salzsäuren**

| Genommen, ml | | | | Hinzugegeben | Titriert mit | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | NaOH 0,05 m | | | | $K_2SO_4$ 0,025m | |
| | | | | | I | | II | | | |
| 0,015m $H_3PO_4$ | 0,05m $HNO_3$ | 0,025m $H_2SO_4$ | 0,025m $Ba(ClO_4)_2$ | 0,033m $Ce(NO_3)_3$ | *gef.* | *ber.* | *gef.* | *ber.* | *gef.* | *ber.* |
| 5,00 | — | — | — | 3,00 | 1,65<br>1,65 | 1,65 | 3,30<br>3,35 | 3,33 | | |
| — | 5,00 | — | — | — | 5,50<br>5,50 | 5,50 | | | | |
| — | — | 5,00 | 10,00 | — | 5,50<br>5,50 | 5,50 | | | 5,85<br>5,90 | |
| 1,00 | — | — | — | 0,75 | 0,33<br>0,33 | 0,33 | 0,65<br>0,65 | 0,66 | | |
| — | 1,00 | — | — | — | 1,10<br>1,10 | 1,10 | | | | |
| — | — | 1,00 | 2,00 | — | 1,10<br>1,10 | 1,10 | | | 1,19<br>1,19 | 1,20 |
| 2,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 1,25 | 2,85<br>2,85 | 2,86 | 1,30<br>1,35 | 1,32 | 1,19 | 1,20 |
| 3,30 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,00 | 3,20<br>3,15 | 3,19 | 1,95<br>1,95 | 1,98 | 1,19<br>1,195 | 1,20 |
| 1,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 0,75 | 2,55<br>2,55 | 2,53 | 0,65<br>0,65 | 0,66 | 1,185<br>1,190 | 1,20 |
| 3,00 | 1,00 | 2,00 | 4,00 | 2,00 | 4,30<br>4,30 | 4,29 | 1,95<br>1,95 | 1,98 | 2,36<br>2,38 | 2,40 |
| 2,00 | 2,00 | 2,00 | 4,00 | 1,25 | 5,00<br>5,05 | 5,06 | 1,30<br>1,30 | 1,32 | 2,35<br>2,40 | 2,40 |
| 5,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 2,75 | 3,85<br>3,85 | 3,85 | 3,30<br>3,35 | 3,30 | 1,19<br>1,19 | 1,20 |
| 7,50 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 4,00 | 4,70<br>4,65 | 4,675 | 4,90<br>4,95 | 4,95 | 1,19<br>1,20 | 1,20 |
| 10,00 | 1,00 | 1,00 | 2,00 | 5,25 | 5,50<br>5,55 | 5,50 | 6,60<br>6,60 | 6,60 | 1,25<br>1,25 | 1,20 |

Anschließend gibt man eine Menge, die etwa 50—75% des vorausgesetzten Phosphatgehaltes entspricht, von 0,033 m $Ce(NO_3)_3$ hinzu und titriert wieder mit 0,05 n NaOH-Lösung die freigesetzte Salpetersäure, bis zum Auftreten der ersten blau-violetten Färbung. Man gibt danach je 0,25—0,50 ml $Ce(NO_3)_3$ hinzu und titriert jedes Mal mit 0,05 n NaOH-Lösung, bis nach einer neuen Menge von $Ce(NO_3)_3$ kein Farbumschlag mehr zu bemerken ist.

*Tabelle 4*

**Experimentelle Ergebnisse für ein von uns hergestelltes Mischdüngemittel**

| Genommen, * mg | | | | | Gefunden, mg | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NO_3^-$ | $PO_4^{3-}$ | $NH_4^+$ | $SO_4^{2-}$ | $K^+$ | $NO_3^-$ | $PO_4^{3-}$ | $NH_4^+$ | $SO_4^{2-}$ | $K^+$ |
| 2,64 | 4,45 | 2,46 | 2,74 | 2,23 | 2,51 | 4,54 | 2,44 | 2,83 | 2,30 |
| 2,64 | 4,45 | 2,46 | 2,74 | 2,23 | 2,57 | 4,46 | 2,43 | 2,78 | 2,25 |
| 5,28 | 8,90 | 4,92 | 5,48 | 4,46 | 5.08 | 8,93 | 4,86 | 5,56 | 4,54 |
| 5,28 | 8,90 | 4,92 | 5,48 | 4,46 | 5,27 | 8,68 | 4,92 | 5,56 | 4,54 |

*) Der Gehalt an den verschiedenen Komponenten wurde wie in Methode I bestimmt.

Die Phosphatmenge wird aufgrund der Beziehung:

$$1 \text{ ml } 0{,}05 \text{ n NaOH} = 0{,}77935 \text{ mg P} = 2{,}382 \text{ mg } PO_4$$

berechnet.

Danach gibt man unter kräftigem Schütteln 4 Tropfen einer alkoholischen Dimercaptopropanollösung hinzu, wonach noch 1 ml 0,1 n Perchlorsäure, 4 Tropfen einer wäßrigen 0,2 %igen Natriumalizarinsulfonatlösung, 3/4 Teil des Gesamtvolumens Äthylalkohol und 1,5 ml $BaSO_4$-Suspension folgen. Es wird mit 0,05 n $K_2SO_4$-Lösung, bis zum Farbumschlag von rosa nach gelb, unter fortwährendem Schütteln, titriert. Man erhält die $SO_4^{2-}$-Menge:

$$\left(\frac{V_1}{2} - \frac{V_2}{2}\right) \cdot 4{,}8 = \text{mg } SO_4^{--}$$

wobei

$V_1$ = ml 0,05 n $Ba(ClO_4)_2$-Lösung die zum Fällen der Sulfate verbraucht wurden

$V_2$ = ml 0,05 n $Na_2SO_4$ oder $K_2SO_4$-Lösung die zur Rücktitration verbraucht wurden

Die Nitratmenge wird aus der Differenz berechnet:

$$\left(\frac{V_3}{2} - \frac{V_4}{4} - \frac{V_1}{2} - \frac{V_2}{2}\right) \cdot 6{,}2 = \text{mg } NO_3^-$$

wobei

$V_3$ = ml 0,05 n NaOH-Lösung die zur Titration von $H_3PO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$ benützt wurden

$V_4$ = ml 0,05 n NaOH-Lösung die zur Titration der Phosphate, nach Zugabe von $Ce(NO_3)_3$ verbraucht wurden.

$V_1$ und $V_2$ haben die angegebenen Bedeutungen.

Wenn sekundäres Ammoniumphosphat vorliegt, erhält man die Ammoniakmenge aufgrund der Beziehung:

$$\left(V_3 + \frac{V_4}{2} - V_1 - V_2\right) \cdot 0{,}85 = \text{mg } NH_3$$

Der Prozentsatz der verschiedenen Komponenten wird berechnet durch Multiplikation mit 2,222 der Werte die für die 15 ml-Proben (0,3 g/100 ml) gefunden wurden.

## REAGENTIEN

1. 0,1 n Natriumhydroxydlösung
2. 0,05 n Natriumhydroxydlösung
3. 0,033 m Ceronitratlösung
4. Wäßrige 0,05%ige Bromphenolblaulösung
5. Alkoholische 1%ige Diphenylcarbazonlösung
6. Wäßrige 0,2%ige Natriumalizarinsulfonatlösung
7. Dimercaptopropanollösung: 8 Tropfen Dimercaptopropanol werden zu 4 ml mit Äthylalkohol ergänzt
8. Äthylalkohol
9. 0,05 n Kaliumsulfatlösung (der Faktor wird gravimetrisch oder acidimetrisch nach Austausch über einen stark sauren Kationit bestimmt)
10. 0,1 n Perchlorsäure
11. 0,1 n Bariumperchloratlösung : 25 ml 0,2 n $HClO_4$-Lösung (10 ml 70%ige $HClO_4$ werden zu 300 ml ergänzt) werden mit einer gesättigten $Ba(OH)_2$-Lösung gegen Phenolphthalein titriert. Aufgrund der gefundenen Werte stellt man eine $Ba(ClO_4)_2$ Lösung her, inden man entsprechende, äquivalente Volumina der $Ba(OH)_2$- und $HClO_4$-Lösungen vermischt, ohne Indikator zu verwenden. Die genaue Neutralisierung wird in einer besonderen Probe, von einigen ml der Lösung, gegen Phenolphthalein, geprüft. Falls notwendig, neutralisiert man genau durch tropfenweise Zugaben von $Ba(OH)_2$- bzw. $HClO_4$-Lösung und prüft nach jeder Zugabe. Danach ergänzt man mit dest. Wasser um ungefähr eine 0,1 n Konzentration zu erhalten und zwar im Verhältnis zu der angewandten Menge an 0,2 n $HClO_4$. Der Titer der $Ba(ClO_4)_2$-Lösung wird unter den Bedingungen des Analysenganges, durch Titration mit einer $K_2SO_4$-Lösung bekannten Titers, bestimmt (die Titration wird in Gegenwart von 0,5 ml 0,033 m $Ce(NO_3)_3$-Lösung, ausgeführt)
12. Bariumsulfat-Suspension. Man versetzt eine $H_2SO_4$-Lösung mit etwas weniger als die äquivalente Menge $BaCl_2$-Lösung. Der gebildete Niederschlag wird durch Dekantieren mit dest. Wasser gewaschen, bis Peptisierung eintritt. Die Wirksamkeit des Waschens, kontrolliert man mit $Ba(ClO_4)_2$-Lösung. Nach 24 Std. wird dekantiert, indem man aber wenig Flüssigkeit zurückläßt.
13. 0,1 n Salpetersäurelösung
14. 0,05 n Quecksilbernitratlösung : 10,85 g HgO löst man in 9—10 ml konzentrierter Salpetersäure und ergänzt mit dest. Wasser zu 1 l.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 325—333 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 335–346 (1968)

# NEW COMPLEX DIPHENYL-SULFONYL-HYDRAZIDE-DERIVED COMPOUNDS*

N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU and C. CHIRIŢĂ

Analytical Chemistry and Organic Chemistry Laboratories of the Faculty of Pharmacy, Bucharest, str. Alex. Sahia, 19–21

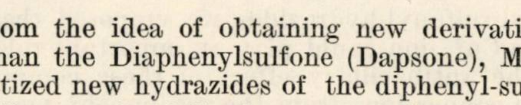
*Received June 19, 1967*

The authors investigate the complexation reaction with the $Cu^{2+}$-ion of some diphenyl-sulfonyl-hydrazides with antituberculous effect, obtaining new coloured, low soluble and stable complex compounds of this cation. The obtaining of the new compounds is due to the possibility to tautomerize of these hydrazides, enabling thus the closing of some pentatomic, stable cycles in the presence of the $Cu^{2+}$-ion. The authors supposed that this chelating phenomenon could play an important role in the intensification of the antibacillary effect of the hydrazides.

A structural formula, chemically and spectroscopically confirmed, for the new complexes is proposed. A complexometric dosage technique for these diphenyl-sulfonyl-hydrazides and a new, rapid, gravimetrical method for the $Cu^{2+}$-ion dosage are elaborated.

The statistical calculus effected on the results of the determinations shows the accuracy of the methods applied, the errors being comprised whithin the allowable limits.

Starting from the idea of obtaining new derivatives more active and less toxic than the Diaphenylsulfone (Dapsone), Mavrodin and coworkers[1] synthetized new hydrazides of the diphenyl-sulfonyl-carboxylic acids, corresponding to the following general formula:



$$p\text{-}R-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2$$

where R = – H, –Cl, – Br etc.

The study of the antituberculous action of these compounds as against the human and avian tuberculosis bacillus[2] showed that the

---

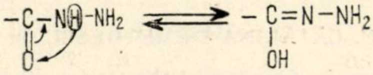
* Paper presented at the 3rd National Conference on Analytical Chemistry, Timişoara, Romania, June 28, 1966.

[1] Al. Mavrodin, V. Zotta, Manon Vorel-Stoenescu and D. Oţelfanu, *Pharm. Zentralhalle*, **9**, 353 (1955).

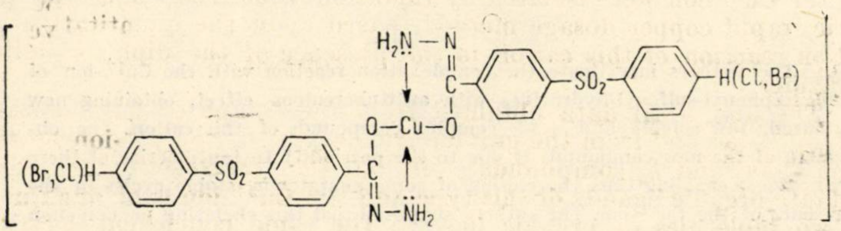
[2] N. Poszgi, "A doua ses. şt. Inst. Medico-Farm.", Bucharest, 1956.

4-chloro-diphenyl-sulfonyl-4-carboxylic acid hydrazide is 4 times more active *in vitro* than Diaphenylsulfone and has a law toxicity.

In systematic previous studies [3-5] we showed that hydrazidic structural substances may tautomerize, both *in vivo* and *in vitro*, according to the scheme:



We considered therefore that in their enolic form, the diphenyl-sulfonyl-hydrazides could act as bidentate ligands giving rise with the transition metals to complex compounds of the type (I) realized through the closure of some stable pentatomic cycles:



I

In view of studying this complexation reaction we selected in the present work the $Cu^{2+}$-cation, taking into account its biological significance, considered as an absolutely necessary bioelement for the bacterial metabolism.[6] The chelation characteristics of the $Cu^{2+}$-ion with various other organic functions containing nitrogen have been studied so far by many authors [7-9] and some isoniazid and copper complexes [9] with therapeutical interest have been prepared.

Considering the intensive antituberculous activity of the above mentioned diphenyl-sulfonyl-hydrazides we supposed that the chelation phenomenon of the $Cu^{2+}$-ion could play an important role in establishing the intensity of the antibacillary effect of these compounds. Actually, the drawing of the copper ions from the medium by means of complexation could lead to the inactivation of the specific enzymes, in the absence of which the life of the bacterial cell is not possible.

We studied in the present work the complexation reaction of some diphenyl-sulfonyl-carboxylic acid hydrazides, conventionally denoted by $h_1$ (for $R = -H$), $h_2$ (for $R = -Cl$) and $h_3$ (for $R = -Br$).

---

[3] Cătălina Demetrescu, A. Teitel and A. Popa, *Pharmazie, Berlin*, **19**, 451, (1964); *Ibid.* "Comunic ses. șt. Inst. Medico-Farm.", Bucharest, 23 November, 1963, p. 16.

[4] N. Teodorescu and Cătălina Demetrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 779 (1964); *Ibid.* "Congresul Național de Chimie", Jassy, 28 May 1964, p. 58.

[5] Cătălina Demetrescu, A. Popa and V. Ion, *Pharm. Zentralhalle*, **105**, 652 (1966).

[6] I. Manta, *Farmacia*, **8**, 609 (1960).

[7] M. Ishidate, T. Sakaguki, T. Taguchi and S. Kanao, *Analyt. Chim. Acta*, **22**, 252 (1960).

[8] W. Foye and R. Duval, *J. Amer. Pharm. Ass.*, 1958, 285.

[9] I. Grecu, Thesis, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj, 1964.

Complex compounds of the type I were obtained by treating the corresponding hydrazides dissolved in dimethylformamide with a copper sulfate solution. They are presented in the form of microcrystalline, blue (for $h_1$) or green (for $h_2$ and $h_3$) powders, with high melting points (232° for the $h_1$ complex, 229° for the $h_2$ complex, and 245° for the $h_3$ complex). They are soluble in pyridine, propylene-glycol and acetic acid, insoluble in water, methanol, ethanol, benzylic alcohol, dioxane, ligroin and xylene.

By means of the precipitation reaction of the diphenyl-sulfonyl-hydrazides in the presence of the $Cu^{2+}$-ion, we carried out a method for the complexometric dosage thereof, which consists in the treatment of a dimethylformamide $h_1$, $h_2$ or $h_3$ hydrazide solution with an excess of copper sulfate solution followed by the dosage of the $Cu^{2+}$-ion excess with EDTA, after the separation of the complex compound.

The complex compounds resulted from the $h_1$, $h_2$ and $h_3$ reaction with the $Cu^{2+}$-ion were isolated by filtration, thus resulting a new gravimetric, rapid copper dosage method, based upon the quantitative precipitation reaction of this cation in the presence of the diphenyl-sulfonyl-hydrazides.

The analytical data obtained from the complexometric dosage of the hydrazides and from the gravimetric dosage of the $Cu^{2+}$-ion by means of the $h_1$, $h_2$ and $h_3$ compounds point out that the reaction ratio of the bidentate organic ligands of this type and the $Cu^{2+}$-ion is of one $Cu^{2+}$-ion for two molecules of organic ligand. The same conclusion was drawn from the data obtained by the semimicrodosage of sulphur (by the Par-Wurtzschmidt method) and nitrogen (by the Kjeldahl-Parnas-Wagner method) from the molecule of the new complexes, of type I.

Thus for the complex corresponding to the $h_1$ hydrazide :

*Calcd.:* N% = 9.12 *Calcd.:* S% = 10.44 *Calcd.:* Cu% = 10.34
*Found:* N% = 9.16 *Found:* S% = 10.45 *Found:* Cu% = 10.37

For the complex obtained with the $h_2$ hydrazide :

*Calcd.:* N% = 8.20 *Calcd.:* S% = 9.38 *Calcd.:* Cu% = 9.30
*Found:* N% = 8.27 *Found:* S% = 9.39 *Found:* Cu% = 9.35

For the complex obtained with the $h_3$ hydrazide :

*Calcd.:* N% = 7.25 *Calcd.:* S% = 8.30 *Calcd.:* Cu% = 8.24
*Found:* N% = 7.33 *Found:* S% = 8.31 *Found:* Cu% = 8.30

On the basis of these results, we suggested for the new obtained complex compounds the above mentioned structural formula I.

The molecular structure of these new compounds has been confirmed by physical determinations by means of a UV, visible and IR spectroscopical study.

## STUDY OF THE VISIBLE AND ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA

A UV and visible absorption spectra study of the complexes obtained with the $h_1$ and $h_3$ compounds as against the non-complexed compounds spectra and the $Cu^{2+}$-ion has been carried out.

The absorption curves, i.e. the extinction $E$ *versus* the wavelength curves in the 230–900 mμ spectral range have been recorded.

By means of both visible and ultraviolet spectral analysis valuable data concerning the molecular structure of the above mentioned complex compounds have been obtained.

### 1. *Examination of the visible spectral data* *)

We worked in the visible field with $2 \times 10^{-3}$ M solutions of the $h_1$ and $h_3$ compounds and the two corresponding complexes in "Th. Schuchardt" *p.a.* dimethylsulfoxide. This solvent has been chosen as being the only one which allows a convenient solubilization of the complexes as well as the required concentrations for conclusive determinations.

For the $Cu^{2+}$-ion a copper sulfate $5 \times 10^{-2}$ M aqueous solution (*p.a.* crystalohydrate) has been used.

The determinations were carried out by means of an Optica (Milano) spectrophotometer, the thickness of the cell being 1 cm.

The analysis of the curves obtained for the $h_1$ and $h_3$ compounds and the corresponding complexes (Fig. 1) showed that the latter ones display a maximum in the red field of the visible spectrum, unlike that of the $h_1$ and $h_3$ hydrazides firstly by its higher value of the extinction coefficient (ε) and secondly by a shifting towards higher wavelengths, (in the case of the complex corresponding to the $h_1$ hydrazide).

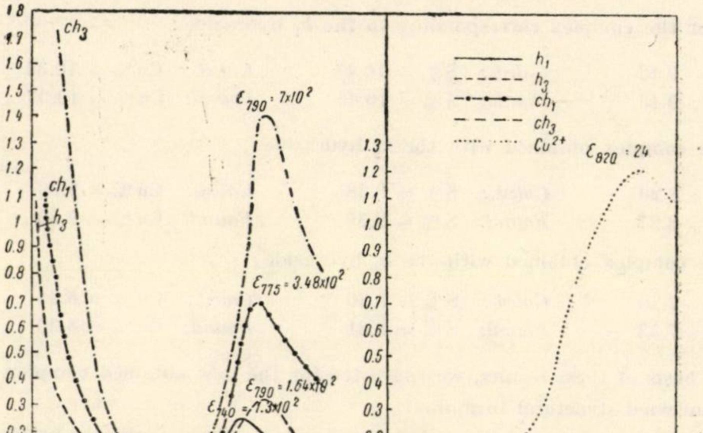


Fig. 1. — Visible absorption spectra of the $h_1$ and $h_3$ hydrazides, the corresponding complexes and the $Cu^{2+}$-ion.

---

*) For the spectra interpretation we received the precious aid of Prof. dr. Margareta Giurgea of the Faculty of Physics of the Bucharest University, whose co-operation we acknowledge.

Thus : $\varepsilon_{740} = 1.3 \times 10^{2}$ – in the case of the $h_1$ hydrazide, $\varepsilon_{775} = 3.48 \times 10^{2}$ – in the case of the corresponding complex ($ch_1$), $\varepsilon_{790} = 1.64 \times 10^{2}$ – in the case of the $h_3$ hydrazide, $\varepsilon_{790} = 7 \times 10^{2}$ – in the case of the $ch_3$ complex.

The maximum corresponding to the $Cu^{2+}$-ion is different from that of the two complexes from the viewpoint both of its spectral field and of its extinction coefficient value ($\varepsilon_{820} = 24$), the latter being lower with more than 1 order of magnitude.

The higher absorption as well as the hyperchrome effect displayed by the complexes built up in the presence of the $Cu^{2+}$-ion plead for an intramolecular chelating reaction and hence for the structural formula indicated by us.

## 2. *Examination of the UV electronic spectra*

Since the DMSO solvent employed in the visible field displays below 360 mμ an intensive absorption, in view of the UV spectral analysis we used the "Merck" *p.a.* cyclohexanol solvent.

In this spectral field we worked with the $10^{-4}$ M solutions of the two compounds ($h_1$ and $h_3$) and of the corresponding complexes ($ch_1$ and $ch_3$).

The determinations have been carried out with a Hitachi E.P.S. 2 double beam spectrophotometer, the thickness of the cell being 0.5 cm*).

The comparative examination of the two curves corresponding to the $h_1$ compound and its derived complex (Fig. 2) displays a shifting of the absorption maximum from 247 mμ ($\varepsilon = 5.85 \times 10^{4}$) as for the hydrazide, to 250 mμ ($\varepsilon = 5 \times 10^{4}$) for the complex, accompanied by a hypochrome effect.

The curves obtained for the $h_3$ hydrazide and its corresponding complex show a shifting of the absorption maximum from 255 mμ ($\varepsilon = 6 \times 10^{4}$) where it is found in the case of the $h_3$ compound, to 257 mμ ($\varepsilon = 6.6 \times 10^{4}$) in the case of the complex, accompanied by a hyperchrome effect.

This effect is certainly due to the substitution of the hydrogen atom in the *para*-position of the benzene nucleus of the diphenylsulfone (in the $h_1$ hydrazide) for a halogen (bromine) atom (in the $h_3$ hydrazide).

The complex absorption is due to the transitions which cause the excitation of the perturbed *d* or *f* electrons of the transition metal ion – $Cu.^{2+}$ [10]

The shifting of the absorption maximum towards higher wavelengths, observed in the case of both complexes built up by the two hydrazides ($h_1$ and $h_3$) with the $Cu^{2+}$-ion, confirms the fact that the intramolecular chelating phenomenon with closing of some stable pentatonic cycles has taken place.

---

*) We acknowledge the co-operation of the research workers E. Truţea and Eva Simon from the Biophysical Chair of the Bucharest Faculty of Medicine (Director : Dr. V. Vasilescu, University Lecturer) in carrying out these spectra.

[10] F. A. MATSEN, "Tehnic. Organic. Chemistry", vol. 9, 3rd ed., Interscience Publ., New York, London, 1961, p. 581.

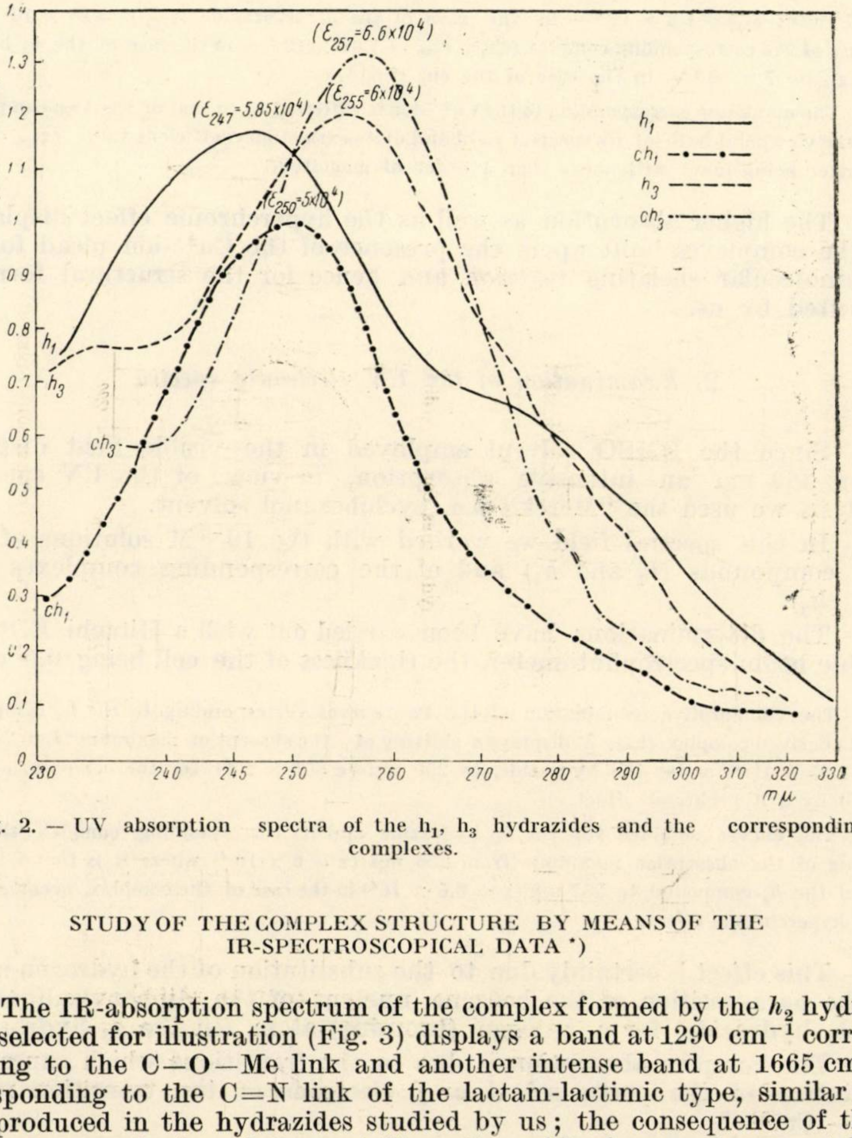


Fig. 2. — UV absorption spectra of the $h_1$, $h_3$ hydrazides and the corresponding complexes.

## STUDY OF THE COMPLEX STRUCTURE BY MEANS OF THE IR-SPECTROSCOPICAL DATA *)

The IR-absorption spectrum of the complex formed by the $h_2$ hydrazide, selected for illustration (Fig. 3) displays a band at 1290 $cm^{-1}$ corresponding to the C—O—Me link and another intense band at 1665 $cm^{-1}$ corresponding to the C=N link of the lactam-lactimic type, similar to that produced in the hydrazides studied by us; the consequence of this fact is the complexing of the metallic cation with closure of some stable pentatomic cycles. This tautomery is confirmed by the fact that in the resulted complex spectrum the band at 3310 $cm^{-1}$, corresponding to the N—H link, does no longer appear as a very intense band in the non-complexed $h_2$ hydrazide spectrum utilized as comparison fragment (Fig. 4). This non-complexed spectrum fragment displays at 1680 $cm^{-1}$

---

*) We acknowledge the co-operation of Eng. Eugenia Stroescu of the Radiobiology and Molecular Biology Centre of the Ministry of Health (Director : Dr. Cl. Nicolau, University Lecturer) for the spectra elaboration and of Prof. D. Bîrcă-Gălăţeanu of the Bucharest Polytechnic Institute, for their interpretation.

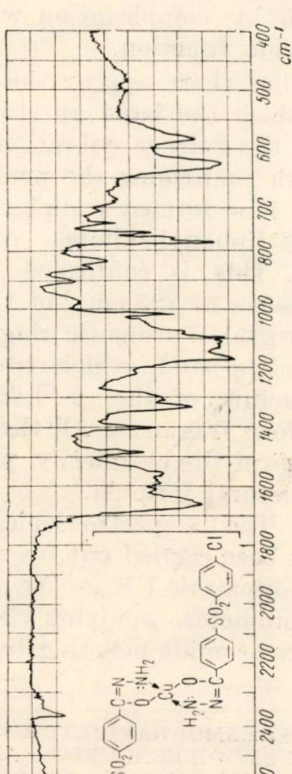


Fig. 3. — IR absorption spectrum of the $h_2$ hydrazides corresponding complex.

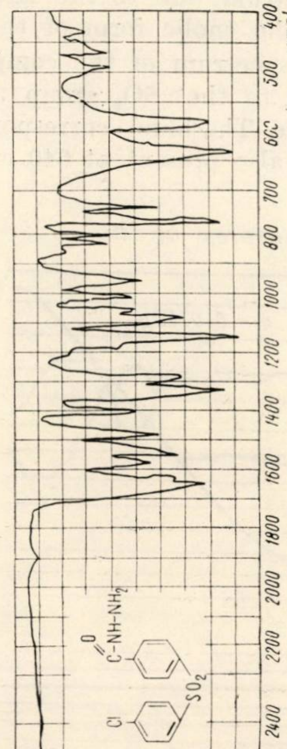


Fig. 4. — IR absorption spectrum of the $h_2$ hydrazide (comparison fragment).

the band of the C=O group which does not appear in the corresponding complex spectrum due to the stabilization by complexation with the $Cu^{2+}$-ion of the enolic form of the hydrazide function.

In the spectrum of the complex studies there appear the bands, corresponding to the $> SO_2$ group among which the band at 1160 $cm^{-1}$ is very intense. The band corresponding to the valence vibration of the C—Cl link is also present at 640 $cm^{-1}$, both confirming the presence of the new formed complex of the *p*-Cl-diphenyl-sulfone constituent. This is confirmed by the presence at 825 $cm^{-1}$ of the *p*-disubstituted aromatic ring corresponding band, which enters the structure of the *p*-Cl-diphenyl-sulfone fragment. All these data confirm the chemically proposed structural formula.

The IR-spectroscopical study has been carried out by means of an automatic $UR_{10}$ -type spectrophotometer, applying the potassium bromide pelleting technique

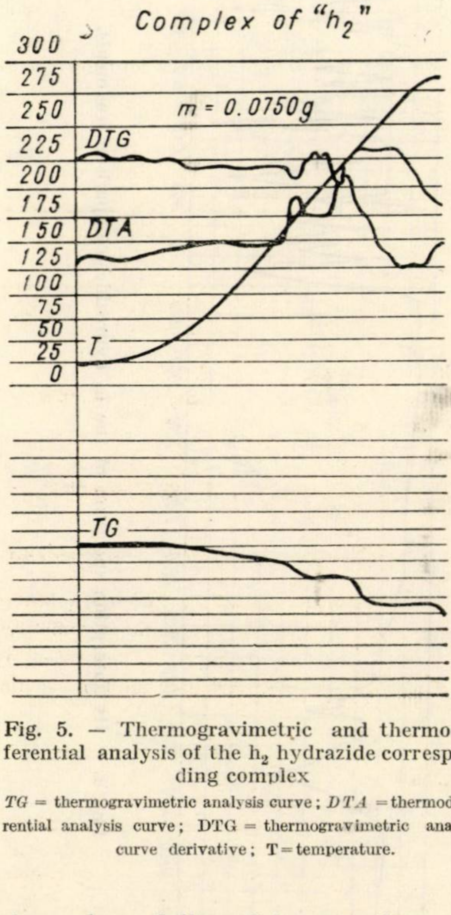


Fig. 5. — Thermogravimetric and thermodifferential analysis of the $h_2$ hydrazide corresponding complex

*TG* = thermogravimetric analysis curve; *DTA* = thermodifferential analysis curve; DTG = thermogravimetric analysis curve derivative; T = temperature.

## THERMOGRAVIMETRICAL AND THERMODIFFERENTIAL ANALYSIS OF THE COMPLEX STABILITY *)

The new complex compounds obtained have been submitted to a thermogravimetrical and thermodifferential analysis (Fig. 5) which shows that the $h_2$ hydrazide and $Cu^{2+}$-ion reaction product, selected for illustration, is relatively stable up to 75°; from there on a slow weight lowering appears. At 170° an exothermal decomposition process takes place, followed by another one, equally exothermal, which starts at 210°. The resulting product is stable up to 275° when a new decomposition takes place.

The complex stability *versus* temperature has been studied by means of a Budapest — M.O.M. Paulik-Paulik-Erdey derivatograph.

---

*) We acknowledge the co-operation of Dr. E. Segal, University Lecturer and D. Fătu, Assistant, of the Physical Chemistry Chair of the Faculty of Chemistry, Bucharest University, (Director: Prof. I. G. Murgulescu, Member of the Academy).

## EXPERIMENTAL

### *Complexometric dosage of the diphenyl-sulfonyl-carboxylic acid hydrazide ($h_1$ compound):*

$$C_6H_5-SO_2-C_6H_4-CO-NH-NH_2$$

*Dosage technique.* In a 50 ml calibrated flask a sample of 3 ml 0.05 M copper sulfate solution is measured; this is diluted in 25 ml distilled water; a 5 ml 0.5 per cent $h_1$ solution in dimethylformamide (0.025 g) is added completing, up to the mark, with distilled water; 10 minutes later the product is filtered through a quantitative dry filter; in a sample of 15 ml filtrate the excess $Cu^{2+}$ -ions are measured according to the Zimmer-Herzog method. Simultaneously a control sample is prepared.

The calculus takes into account that 1 ml 0.01 M complexon III solution corresponds to 0.005526 g $h_1$ compound.

The determination results are presented in table 1.

*Table 1*

**Results of the complexometric dosage of the $h_1$ compound**

| No | Amount of the $h_1$ assay (g) | Dosing findings | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0.0250 | 0.0246 | 98.40 | −1.37 | M=99.77 |
| 2 | 0.0300 | 0.0302 | 100.66 | +0.89 | n = 10 |
| 3 | 0.0275 | 0.0278 | 101.09 | +1.32 | S= ± 0.957 |
| 4 | 0.0245 | 0.0243 | 99.19 | −0.59 | |
| 5 | 0.0240 | 0.0242 | 100.83 | +1.06 | $S_M$ = ± 0.3026 |
| 6 | 0.0255 | 0.0252 | 98.82 | −0.95 | α = 0.95 |
| 7 | 0.0260 | 0.0260 | 100.00 | +0.03 | |
| 8 | 0.0235 | 0.0232 | 98.72 | −1.05 | $t_\alpha$ = 2.26 |
| 9 | 0.0285 | 0.0286 | 100.35 | +0.58 | A=99.77±0.6838 |
| 10 | 0.0280 | 0.0279 | 99.64 | −0.13 | |

### *Gravimetrical dosage of the $Cu^{2+}$ -ion by precipitation with the $h_1$ compound:*

*Dosage technique.* 10 ml 0.05 M copper sulfate solution (= 0.03177 g $Cu^{2+}$) are diluted in 25 ml distilled water; a solution prepared by dissolving 0.30 g $h_1$ compound in dimethylformamide is added. This is left for 15 minutes and then the precipitate is separated by means of a 1G4 filtering crucible; several dimethylformamide washings and a vacuum drying will follow. The transformation factor is 0.103458; log $f = \bar{1}.01476$.

The results are listed in table 2.

*Table 2*

**Results of the $Ca^{2+}$ ion dosage (by precipitation with $h_1$)**

| No | Amount of the $Cu^{2+}$ assay (g) | pp Amount (g) | $Cu^{2+}$ found | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | % | | |
| 1 | 0.034947 | 0.3377 | 0.034938 | 99.97 | −0.14 | M=100.11 |
| 2 | 0.031770 | 0.3094 | 0.032010 | 100.75 | +0.64 | n=10 |
| 3 | 0.0333585 | 0.3224 | 0.0333550 | 99.98 | −0.13 | S=±0.268 |
| 4 | 0.028593 | 0.2764 | 0.028596 | 100.01 | −0.10 | $S_M$=±0.0848 |
| 5 | 0.0413010 | 0.3992 | 0.0413009 | 99.99 | −0.10 | |
| 6 | 0.025416 | 0.2457 | 0.025420 | 100.01 | −0.10 | α=0.95 |
| 7 | 0.0270045 | 0.2611 | 0.027130 | 100.46 | +0.35 | |
| 8 | 0.0365335 | 0.3531 | 0.036531 | 99.98 | −0.13 | A=100.11±<br>±0.1916 |
| 9 | 0.0301815 | 0.2918 | 0.030190 | 100.02 | −0.09 | |
| 10 | 0.038124 | 0.3684 | 0.038114 | 99.97 | −0.14 | |

### *Complexometric dosage of the* p-*chloro-diphenyl-sulfonyl-p′-carboxylic acid hydrazide* ($h_2$ *compound*):

$$p-Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-NH-NH_2$$

*The dosage technique* is identical to the technique described for the $h_1$ compound determination.

The calculus considers what 1 ml 0.01 M complexon III solution corresponds to 0.006215 g $h_2$ compound.

The results are presented in table 3.

*Table 3*

**Results of the complexometric dosage of the $h_2$ compound**

| No | Amount of the $h_2$ assay (g) | Dosing findings | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0.0230 | 0.0252 | 100.80 | +0.91 | M = 99.89 |
| 2 | 0.0275 | 0.0275 | 100.00 | +0.11 | n = 10 |
| 3 | 0.0300 | 0.0300 | 100.00 | +0.11 | S = ±0.6202 |
| 4 | 0.0240 | 0.0242 | 100.83 | +0.94 | |
| 5 | 0.0245 | 0.0243 | 99.18 | −0.71 | $S_M$ = ±0.1961 |
| 6 | 0.0255 | 0.0256 | 100.39 | +0.50 | |
| 7 | 0.0280 | 0.0278 | 99.28 | −0.61 | α = 0.95 |
| 8 | 0.0235 | 0.0234 | 99.57 | −0.32 | $t_\alpha$ = 2.26 |
| 9 | 0.0285 | 0.0284 | 99.64 | −0.25 | |
| 10 | 0.0260 | 0.0258 | 99.23 | −0.66 | A = 99.89±0.4431 |

*Gravimetrical dosage of the $Cu^{2+}$ ion by precipitation with the $h_2$ compound* has been made in the same conditions as for the $h_1$ compound.

Transformation factor = 0.09302 ; log $f = \bar{2}.96858$.

The results are presented in table 4.

*Table 4*

**Results obtained in the $Cu^{2+}$-forming by precipitation with $h_2$**

| No | Amount of the $Cu^{2+}$ assay (g) | pp Amount (g) | $Cu^{2+}$ found | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | % | | |
| 1 | 0.0270045 | 0.2902 | 0.026995 | 99.96 | −0.03 | M = 99.99 |
| 2 | 0.0413010 | 0.4439 | 0.0412945 | 99.98 | −0.01 | n = 10 |
| 3 | 0.0301815 | 0.3244 | 0.0301771 | 99.98 | −0.01 | S = ±0.0245 |
| 4 | 0.0333585 | 0.3586 | 0.0333584 | 99.99 | 0.00 | |
| 5 | 0.034949 | 0.3758 | 0.034959 | 100.03 | +0.04 | $S_M$ = ±0.0077 |
| 6 | 0.028593 | 0.3074 | 0.0285956 | 100.00 | +0.01 | |
| 7 | 0.031770 | 0.3416 | 0.0317776 | 100.02 | +0.03 | α = 0.95 |
| 8 | 0.038124 | 0.4097 | 0.0381127 | 99.97 | −0.02 | A = 99.99±0.0174 |
| 9 | 0.025416 | 0.2733 | 0.0254235 | 100.02 | +0.03 | |
| 10 | 0.0365355 | 0.3928 | 0.036540 | 100.01 | +0.02 | |

### *Complexometric dosage of the p-bromo-diphenyl-sulfonyl-p'-carboxylic acid hydrazide* ($h_3$ *compound*) :

$$p-Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-NH-NH_2$$

*The dosage technique* for this compound is similar to that described for the $h_1$ and $h_2$ hydrazides. The calculus takes into account that 1 ml 0.01 M complexon III solution corresponds to 0.007104 g $h_3$ compound.

The results are registered in table 5.

*Table 5*

**Results of the complexometric dosage of the $h_3$ compound**

| No | Amount of the $h_3$ assay (g) | Dosing findings | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0.0500 | 0.0498 | 99.60 | −0.33 | M=99.93 |
| 2 | 0.0550 | 0.0552 | 100.36 | +0.43 | n=10 |
| 3 | 0.0475 | 0.0473 | 99.57 | −0.36 | S=±0.3705 |
| 4 | 0.0525 | 0.0525 | 100.00 | +0.07 | |
| 5 | 0.0450 | 0.0452 | 100.44 | +0.51 | $S_M=\pm0.1171$ |
| 6 | 0.0505 | 0.0506 | 100.19 | +0.26 | $\alpha=0.95$ |
| 7 | 0.0510 | 0.0510 | 100.00 | +0.07 | |
| 8 | 0.0515 | 0.0516 | 100.19 | +0.26 | $t_\alpha=2.26$ |
| 9 | 0.0495 | 0.0492 | 99.39 | −0.54 | A=99.93±0.2646 |
| 10 | 0.0490 | 0.0488 | 99.59 | −0.34 | |

*The gravimetrical dosage of the* $Cu^{2+}$ *ion by precipitation with the* $h_3$ *hydrazide* has been effected according to the technique described for the $h_1$ and $h_2$ compounds. Transformation factor = 0.08231 ; log $f = \bar{2}.91545$. The dosing results are shown in table 6.

*Table 6*

**Results of the $Cu^{2+}$ dosage by precipitation with $h_3$**

| No | Amount of the $Cu^{2+}$ assay (g) | pp Amount (g) | $Cu^{2+}$ found | | Error as against M | Statistical calculus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | % | | |
| 1 | 0.031770 | 0.3860 | 0.051771 | 100.00 | +0.03 | M=99.97 |
| 2 | 0.034947 | 0.4245 | 0.034940 | 99.97 | 0.00 | n=10 |
| 3 | 0.0301915 | 0.3667 | 0.0301820 | 99.96 | −0.01 | S=±0.0741 |
| 4 | 0.0333558 | 0.4051 | 0.033343 | 99.95 | −0.02 | |
| 5 | 0.0305092 | 0.3706 | 0.030512 | 100.00 | +0.03 | $S_M=\pm0.0234$ |
| 6 | 0.0320877 | 0.3890 | 0.0320184 | 99.78 | −0.19 | $\alpha=0.95$ |
| 7 | 0.0314523 | 0.3823 | 0.0314664 | 100.03 | +0.06 | |
| 8 | 0.0330408 | 0.4016 | 0.0330553 | 100.04 | +0.07 | A=±99.97±0.0528 |
| 9 | 0.0324054 | 0.3938 | 0.0324138 | 100.02 | +0.05 | |
| 10 | 0.0311346 | 0.3781 | 0.0311210 | 99.95 | −0.02 | |

## CONCLUSIONS

In this paper an analytical study of the complexes formed by some diphenyl-sulfonyl-hydrazides (with antituberculous activity) with the $Cu^{2+}$-ion, is presented.

The reaction ratio of these compounds with the $Cu^{2+}$-ion has been established on the basis of the data obtained in the indirect complexometric determination of the diphenyl-sulfonyl-hydrazides, by means of the gravimetrical dosage of the $Cu^{2+}$-ion as well as through the analytical determination of the sulphur and nitrogen in the new complex compounds molecule.

The structural formula proposed for the new complexes has been also confirmed by means of UV, visible and IR spectroscopical determinations.

The stability *versus* temperature of the complexes has been established by means of thermogravimetric and thermodifferential methods.

The statistical calculus applied to the results of the determinations shows that the methods are accurate, the errors being within allowable limits.

The new dosage techniques are precise, simple and rapid, conferring to the effected investigations an applicative, practical value.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 347–357 (1968)

# POLYMÉRISATION DES MONOMÈRES VINYLIQUES DANS LES SOLVANTS APROTIQUES POLAIRES. I

## PHOTOPOLYMÉRISATION DE L'ACRYLONITRILE DANS LE DIMÉTHYLSULFOXYDE À L'AIDE DE CERTAINS COLORANTS

CR. SIMIONESCU et C. UNGUREANU

Institut de chimie macromoléculaire «P. Poni», Jassy

Aleea Gr. Ghica Vodă, 41 A

*Reçu le 27 juin 1967*

Dans le présent travail on a étudié par voie dilatométrique et spectrophotométrique la photopolymérisation de l'acrylonitrile dans du DMSO en utilisant comme sensibilisateur le système éosine — thiourée en présence de l'oxygène atmosphérique. On conclut qu'il est nécessaire une quantité optimum d'oxygène. L'excès de ce dernier influe sur la période d'induction. On a établi que le processus d'initiation macromoléculaire résulte de deux types de radicaux libres formés dans des étapes différentes. On a proposé un mécanisme général pour les réactions de photoréduction et photo-initiation et on a établi les équations cinétiques de la vitesse de polymérisation.

### 1. INTRODUCTION

La photopolymérisation des monomères vinyliques à l'aide des colorants comme photosensibilisateurs a constitué l'objet de nombreuses études. On a cherché divers systèmes de photopolymérisations, certains basés sur la simple utilisation des colorants dans une solution aqueuse [1–14] ou dans les solvants organiques. [15–16]

[1] C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **65**, 679 (1949).

[2] C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, *Nature*, **163**, 214 (1949).

[3] C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **A 198**, 252 (1949).

[4] H. W. Melville et R. B. Whyte, *Proc. Roy. Soc. Dyers and Colourists*, **1949**, 119.

[5] R. B. Whyte et H. W. Melville, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **65**, 703 (1949).

[6] M. Koizumi et A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 136 (1955).

[7] A. Watanabe et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 141 (1955).

[8] K. Ueberreiter et G. Sorge, *Z. Elektrochem.*, **57**, 795 (1953).

[9] K. Ueberreiter et W. Rabel, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **13**, 95 (1957).

[10] K. Ueberreiter et G. Sorge, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **13**, 158 (1957).

[11] A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 557 (1959).

[12] J. S. Moran et H. J. Stonehill, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 788.

[13] S. Toppet, G. Delzenne et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **A, 2**, 1539 (1964).

[14] Cr. Simionescu et C. Ungureanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 10 (1964).

[15] T. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1073 (1962).

[16] T. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1078 (1962).

Pour expliquer le mécanisme d'initiation on a admis la formation de radicaux libres par photolyse du colorant, ainsi que le transfert d'énergie du sensibilisateur photo-excité au monomère.

La polymérisation photochimique des composés vinyliques, en présence d'un colorant et d'un agent réducteur, décrite d'abord par Oster [17] a été aussi beaucoup étudiée. [18-29]

On a établi que ces systèmes sont très actifs en présence de l'oxygène et conduisent à de grandes conversions. D'après Oster l'initiation est due aux radicaux libres qui se forment à la suite de l'action de l'oxygène sur la forme leuco du colorant.

On a proposé aussi d'autres mécanismes pour expliquer l'action photosensibilisatrice de ces systèmes. [23, 26, 27]

Les recherches effectuées dans ce domaine portent spécialement sur les processus photosensibilisés qui ont lieu dans les milieux aqueux. Le comportement de ces derniers dans les solvants organiques a été moins étudié. [21, 22, 26, 27]

Dans le présent travail on a étudié la photopolymérisation de l'acrylonitrile dans le diméthylsulfoxyde en employant le système éosine — thiourée comme sensibilisateur en présence de l'oxygène atmosphérique.

## 2. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

*2.1. Matériaux.* Les colorants Eosine yellow (water soluble) de Chémapol (Tchécoslovaquie) et la thiourée (*p.a.*) ont été employés sans être purifiés au préalable.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) a subi une double distillation à la pression de 3 mm colonne de Hg et l'acrylonitrile à la pression atmosphérique.

*2.2. Technique du travail.* Les solutions de colorant et de réducteur à une concentration convenable ont été préparées, au préalable, dans du DMSO.

La concentration nécessaire à chaque détermination a été obtenue par dilution avec le solvant. Les solutions dans le DMSO ayant une teneur en colorant, réducteur et monomère connue ont été introduites dans un dilatomètre cylindrique à une capacité de 14,7 ml. Le dilatomètre a été monté dans un système adéquat pour étudier simultanément la contraction du volume et du processus photochimique de décoloration du sensibilisateur, sans interrompre l'éclairage au récipient de la réaction. Le dilatomètre a été maintenu avec une précision de ± 0,2°, à une température donnée. La source lumineuse était fournie par une lampe à vapeurs de mercure du type U 500 installée à une distance de 65 cm. Un miroir métallique de forme parabolique, installé derrière la source lumineuse, concentre les radiations par un système de lentilles, le fascicule lumineux étant ensuite passé par un filtre monochromatique Carl-Zeiss-Jena avec $\lambda_{max} = 546$ mμ. Le système d'éclairage a été fixé sur un banc optique. La variation de la concentration du colorant dans le temps a été déterminée à l'aide du spectrophotomètre Pulfrich-Elpho 2. La mesure de l'extinction a été effectuée pour $\lambda_{max} =$ 530 mμ et la concentration du colorant a été calculée à l'aide de la relation :

---

[17] G. Oster, *Nature*, **173**, 300 (1954).

[18] G. Oster, *Phot. Eng.*, **4**, 173 (1953).

[19] G. Oster, G. K. Oster et G. Prati, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 595 (1957).

[20] G. Oster, J. S. Bellin, R. W. Kimball et F. M. Schroder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5095 (1959).

[21] G. Oster et Y. Mizutani, *J. Polymer Sci.*, **22**, 173 (1956).

[22] M. Tanyama et G. Oster, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 856 (1957).

[23] G. Delzenne, S. Toppet et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **48**, 347 (1960).

[24] G. Delzenne, W. Fewimter, S. Toppet et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **A**, **2**, 1064 (1964).

[25] G. Delzenne, S. Toppet et G. Smets, *Bull. Soc. chim. belges*, **71**, 857 (1962).

[26] A. Watanabe et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1086 (1961).

[27] A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1562 (1962).

[28] G. Smets, D. Winter et G. Delzenne, *J. Polymer Sci.*, **35**, 767 (1961).

[29] C. S. Hsia Chen, *J. Polymer Sci.*, **A**, **3**, 1107, 1127, 1137, 1155, 1807 (1965).

$$C_t = C_0 \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0}$$

ou $C_0$ est la concentration molaire de la solution ; $C_t$, la concentration après le temps d'irradiation $t$ ; $\varepsilon_0$ et $\varepsilon_t$ représentent les extinctions correspondantes.

La contraction du volume a été lue à l'aide du cathétomètre. La vitesse de polymérisation a été établie à l'aide d'un facteur de conversion calculé par les déterminations gravimétriques du polymère formé.

## 3. RÉSULTATS

Dans le présent travail on a étudié :

*3.1. L'effet de la concentration du sensibilisateur.* On a établi des données des expériences que pour les petites quantités de colorant (jusqu'à $2 \cdot 10^{-5}$ M) la vitesse de polymérisation croît par rapport à la concentration (fig. 1).

Parallèlement avec les déterminations dilatométriques on a effectué des recherches spectrophotométriques sur le colorant pour établir dans quelle mesure la photoréduction du sensibilisateur accompagne le processus de polymérisation. Les résultats obtenus représentés sur la figure 2 confirment l'idée d'une concordance entre les deux processus photochimiques L'apparition d'une discontinuité dans le processus photochimique de décoloration correspond dans tous les cas étudiés à la période d'induction mise en évidence par les mesures dilato-

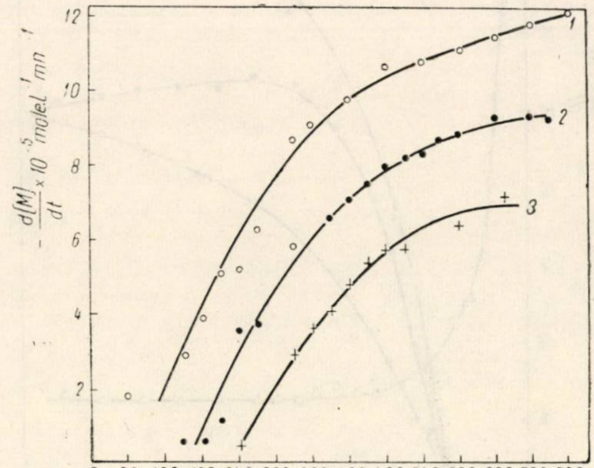


Fig. 1. — Influence de la concentration du colorant sur la vitesse de polymérisation.

[Acrylonitrile] 2 M ; [Thiourée] $1 \cdot 10^{-2}$ M ; [Éosine] : courbe *1*, $2 \cdot 10^{-5}$ M ; courbe *2*, $1 \cdot 10^{-5}$ M ; courbe *3*, $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ M.

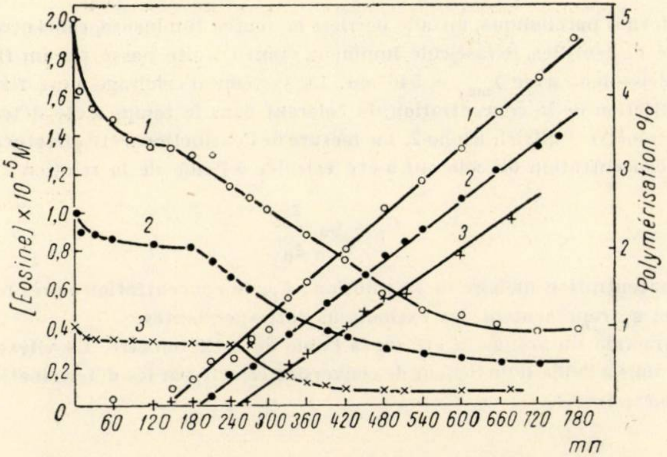


Fig. 2. — Comparaison du processus de photoréduction du colorant, en fonction de la concentration (gauche) avec la conversion du monomère (droite).

[Acrylonitrile] 2 M ; [Éosine] 2 . $10^{-5}$ ; [Thiourée] : courbe *1*, 6,6 . $10^{-2}$ M ; courbe *2*, 4 . $10^{-2}$ M ; courbe *3*, 1 . $10^{-2}$ M ; courbe *4*, sans l'agent réducteur.

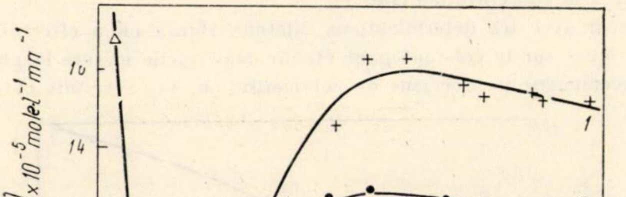


Fig. 3. — Influence de la concentration de l'agent réducteur sur la vitesse de polymérisation.

[Acrylonitrile] 2 M; [Thiourée] 1 . $10^{-2}$ M; [Éosine] : courbe *1*, 2.$10^{-5}$ M; courbe *2*, 1 . $10^{-5}$ M; courbe *3*, 0,4 . $10^{-5}$ M.

métriques. On a établi que, parmi tous les paramètres étudiés, le colorant est le seul facteur qui modifie sensiblement la période d'induction.

*3.2. L'effet de la concentration de l'agent réducteur.* L'action de la thiourée sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile est montrée sur la figure 3. Les résultats des expériences attestent l'existence d'une proportionnalité entre la vitesse de polymérisation et la concentration du réducteur. Pour les valeurs plus grandes que $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M la vitesse de polymérisation n'est plus influencée.

La présence de l'agent réducteur modifie essentiellement l'aspect du processus de polymérisation. La période d'induction n'est pas sensiblement affectée par la variation de la concentration de l'agent réducteur (fig. 3). Sur la figure 4 on représente l'influence du réducteur sur le processus de photoréducteur de l'éosine. Quoique la thiourée mène à une augmentation de la vitesse de décoloration, dans la limite des concentrations étudiées, on ne constate pas une modification essentielle.

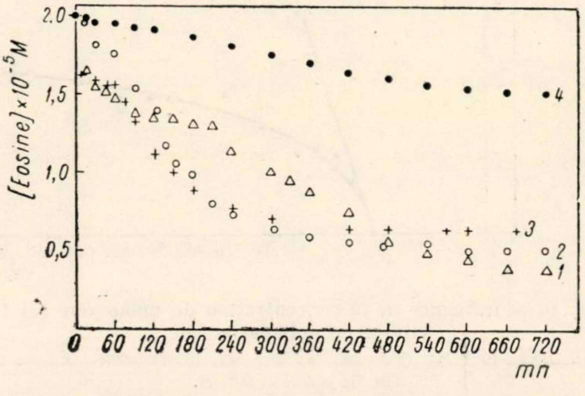


Fig. 4. — Influence de la concentration de l'agent réducteur sur la réaction de photoréduction du colorant. [Acrylonitrile] 2 M ; [Éosine] $2 \cdot 10^{-5}$ M ; [Thiourée] : courbe *1*, $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ M ; courbe *2*, $4 \cdot 10^{-2}$ M ; courbe *3*, $1 \cdot 10^{-2}$ M ; courbe *4*, sans l'agent réducteur.

*3.3. L'effet de la concentration du monomère sur la vitesse de polymérisation* réfléchie sur les figures 5 et 6 montre que la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de l'acrylonitrile. La photoréduction de l'éosine représentée sur la figure 7 n'est pas influencée par la variation des quantités de monomère.

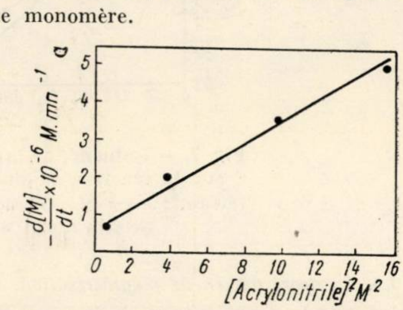


Fig. 5. — Influence du carré de la concentration du monomère sur la vitesse de polymérisation. [Éosine] $2 \cdot 10^{-5}$ M; [Thiourée] $4 \cdot 10^{-2}$ M.

Les résultats indiquent de même que la période d'induction n'est pas modifiée par la variation de la concentration de l'acrylonitrile.

*3.4. Influence de la température.* L'interdépendance de la vitesse de réaction et de la température a été déterminée dans le domaine de 30° à 50°. Les résultats sont donnés sur les figures 8 et 9. Les recherches spectrophotométriques sur le processus de photoréduction de l'éosine (fig. 9) montrent qu'entre la vitesse de décoloration et la température il existe un rapport inverse. Ce rapport atteste l'existence de certains processus d'oxydation du colorant photoréduit à sa forme initiale ; le processus a lieu après la période d'induction respective.

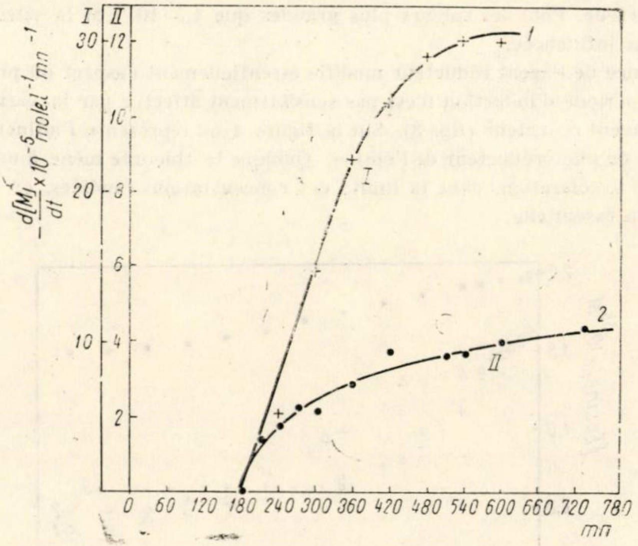


Fig. 6. — Influence de la concentration du monomère sur la vitesse de polymérisation.

[Éosine] 2 . $10^{-5}$ M ; [Thiourée] 4 . $10^{-2}$ M ; [Acrylonitrile] : courbe *1*, 3,94 M ; courbe *2*, 0,73 M.

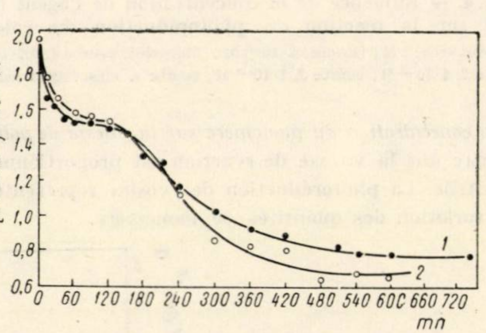


Fig. 7. — Influence de la concentration du monomère sur la réaction de photoréduction du colorant.

[Éosine] 2 . $10^{-5}$ M ; [Thiourée] 4 . $10^{-2}$ M ; [Acrylonitrile] : courbe *1*, 3,94 M ; courbe *2*, 0,73 M.

*3.5. Le degré moyen de polymérisation.* Les recherches viscosimétriques ont abouti à la conclusion que le degré moyen de polymérisation croît proportionnellement avec la concentration du monomère (fig. 10) et diminue avec la concentration de l'éosine et de la thiourée (fig. 11 et 12).

L'augmentation de la température a de même comme effet la diminution du degré de polymérisation.

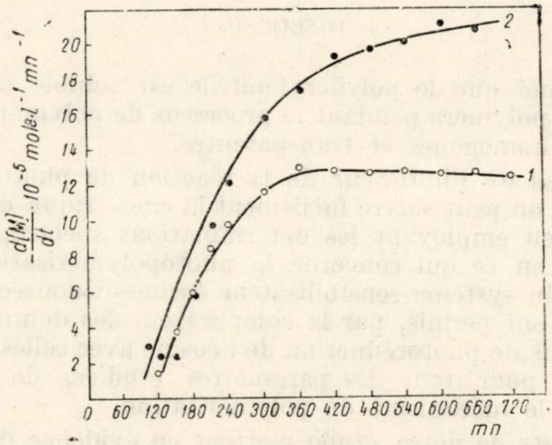


Fig. 8. — Influence de la température sur la vitesse de polymérisation.

[Éosine] $2 \cdot 10^{-5}$ M; [Thiourée] $4 \cdot 10^{-5}$ M; [Acrylonitrile] 2 M.

Température : courbe *1*, 30°; courbe *2*, 40°.

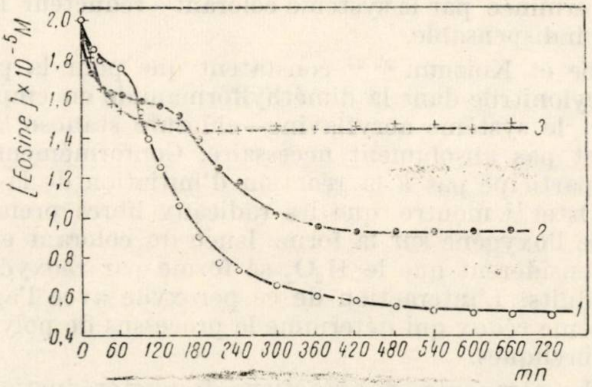


Fig. 9. — Influence de la température sur la réaction de photoréduction du colorant.

[Éosine] $2 \cdot 10^{-5}$ M; [Thiourée] $4 \cdot 10^{-5}$ M; [Acrylonitrile] 2 M.

Température : courbe *1*, 30°; courbe *2*, 40°; courbe *3*, 50°.

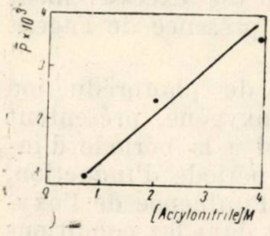


Fig. 10. — Influence de la concentration du monomère sur le degré de polymérisation.

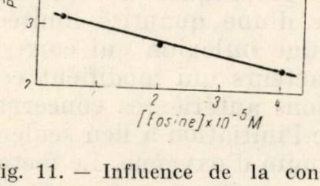


Fig. 11. — Influence de la concentration de l'éosine sur le degré de polymérisation.

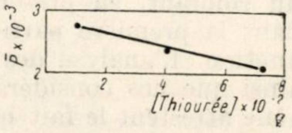


Fig. 12. — Influence de la concentration de la thiourée sur le degré de polymérisation.

## 4. DISCUSSION

Étant donné que le polyacrylonitrile est soluble dans le DMSO, la formation du polymère pendant le processus de polymérisation conduit à des solutions homogènes et transparentes.

Dans le cas où l'initiateur de la réaction de photopolymérisation est un colorant on peut suivre facilement la ciné—tique du processus de polymérisation en employant les déterminations spectrophotométriques. Nos recherches en ce qui concerne la photopolymérisation de l'acrylonitrile à l'aide du système sensibilisateur éosine—thiourée, en présence de l'oxygène, nous ont permis, par la comparaison des données enregistrées dans les processus de photoréduction de l'éosine avec celles des vitesses de polymérisation, pour tous les paramètres étudiés, de tirer certaines conclusions sur le mécanisme de polymérisation.

Les résultats de notre étude mettent en évidence des aspects bien plus complexes du mécanisme d'initiation.

On sait que l'oxygène agit comme un inhibiteur puissant dans les réactions de polymérisation radicales ; néanmoins Oster [17, 19] et Delzenne et ses collab. [25] ont montré que dans les processus où la photosensibilisation est déterminée par le système colorant—réducteur la présence de l'oxygène est indispensable.

Watanabe et Koizumi [26, 27] constatent que pour la photopolymérisation de l'acrylonitrile dans la diméthylformamide en employant comme sensibilisateur le système acryflavine—chlorure stanose la présence de l'oxygène n'est pas absolument nécessaire. Conformément à ces études l'oxygène ne participe pas à la réaction d'initiation de la chaîne macromoléculaire. Oster [17] montre que les radicaux libres prennent naissance par l'action de l'oxygène sur la forme leuco du colorant et Delzenne et ses collab.[25] considèrent que le $H_2O_2$ se forme par réoxydation des produits photoréduits. L'interaction de ce peroxyde avec l'agent réducteur forme un système rédox qui détermine le processus de polymérisation des monomères vinyliques.

Les études comparées des réactions de photoréduction et de photopolymérisation et la concordance de leurs résultats nous ont permis d'établir avec précision le rôle important de l'oxygène dans le processus d'initiation de la chaîne macromoléculaire. On a constaté que, à des concentrations élevées d'oxygène, la période d'induction est excessivement grande alors que dans l'absence de l'oxygène et en présence de l'agent réducteur le polymère ne se forme pas pratiquement.

Les représentations graphiques des processus de photoréduction du colorant, en présence d'une quantité limitée d'oxygène, présentent dans la première partie une inflexion qui correspond à la période d'induction. L'analyse des facteurs qui modifient cette période d'induction, ainsi que nos considérations antérieures concernant l'influence de l'oxygène attestent le fait que l'initiation a lieu seulement dans les conditions d'une concentration optimum d'oxygène. Le facteur principal qui modifie la période d'induction est réalisé par la variation de la concentration du colorant, le rôle des autres paramètres étant moins important.

Les recherches récentes de Schenck [30] sur les réactions photosensibles du transfert de l'oxygène montrent que la période d'induction correspond à un mécanisme où l'oxygène additionné au colorant sous forme excitée est transféré à la thiourée.

Le mécanisme général des réactions se développe conformément au schéma :

1. $E + h\nu \rightarrow E^{*}$
2. $E^{*} \rightarrow E^{t}$
3. $E^{t} + O_2 \rightleftarrows (E^{t} \ldots O_2)^{*}$
4. $(E^{t} \ldots O_2)^{*} + TH \rightarrow EH\cdot + TOO\cdot$
4'. $(E^{t} \ldots O_2)^{*} + TH \rightarrow (E^{t} \ldots O_2 \ldots TH)^{*}$
4''. $(E^{t} \ldots O_2 \ldots TH)^{*} \rightarrow EH\cdot + TOO\cdot$
5. $EH\cdot + TH \rightarrow EH_2 + T\cdot$
6. $EH\cdot + TOO\cdot \rightarrow E + TOOH$
7. $TOO\cdot + TH \rightarrow TOOH + T\cdot$

où $E$, $E^{\star}$, $E^{t}$ et $EH_2$ ont leurs significations respectives : la forme initiale du colorant, les états excités de singlet et triplet, la forme semi-réduite et la forme leuco ; $TOO\cdot$, $T\cdot$ et TOOH représentent le radical peroxydique, le radical libre et le composé hydroperoxydique de la thiourée (TH) ; $(E \ldots O_2)^{\star}$ et $(E \ldots O_2 \ldots TH)^{\star}$ sont les formes complexes de transition activées.

On a constaté que la présence de l'agent réducteur dans le milieu de la réaction conduit à l'augmentation de la vitesse de photoréduction (fig. 4), tandis que la vitesse de photodécoloration de l'éosine est très peu changée par la variation de la concentration de la thiourée. Cela atteste le fait que la photoréduction est déterminée par la formation de l'intermédiaire actif du type $(E^{t} \ldots O_2)^{\star}$. Schenck [31] a établi que ce produit intermédiaire a une durée d'existence de $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ sec.

En concordance avec les résultats obtenus et en nous rapportant aux données publiées par Schenck [30] le facteur déterminant dans le processus de polymérisation doit être un complexe actif $(E^{t} \ldots O_2 \ldots TH)^{\star}$ qui se forme suivant le schéma montré dans les endroits indiqués (3) et (4').

$$E^{t} + O_2 \rightarrow (E^{t} \ldots O_2)^{*}$$

$$(E^{t} \ldots O_2)^{*} + TH \rightarrow (E^{t} \ldots O_2 \ldots TH)^{*}$$

En présence de l'acrylonitrile a lieu la formation d'un radical libre, auquel participe le colorant semi-réduit conformément à la réaction

8. $(E^{t} \ldots O_2 \ldots TH)^{*} + M \rightarrow EM\cdot + TOO\cdot$ (I)

Les données obtenues (fig. 2) attestent la participation directe du colorant à l'initiation de la chaîne macromoléculaire. La formation d'un polymère faiblement coloré justifie la supposition d'un mécanisme d'initiation de ce type.

La comparaison des résultats des expériences des processus de photoréduction et de photopolymérisation pour de grandes durées d'éclairage impose de même l'admission d'un mécanisme d'initiation analogue à la forme :

---

[30] K. Gollnick et G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 507 (1964).

[31] G. O. Schenck et E. Koch, *Z. Elektrochem.*, **64**, 170 (1960).

9. $(E^t \ldots O_2 \ldots TH)^{\cdot} \rightarrow E + T\cdot + HO_2$

10. $HO_2 + M \rightarrow R\cdot$ (II)

Les processus chimiques de photoréduction du colorant mènent à la conclusion que dans le système étudié participent les deux mécanismes. Dans la première partie de la réaction de polymérisation participe un mécanisme du type I, mis en évidence par la pente uniforme descendante de la réduction du colorant, et pour de longues intervalles de temps participe un mécanisme du type II caractérisé par la réoxydation du colorant à sa forme initiale.

En concordance avec les résultats des expériences, le mécanisme général des réactions de photoréduction du colorant et de photopolymérisation de l'acrylonitrile dans les conditions étudiées se développera suivant le schéma :

$$\begin{tikzcd}
 & & & & E+\mathrm{TOOH} & T\cdot+\mathrm{TOOH} \\
E \arrow[r, "h\nu"] & E^{\star} \arrow[r] & E^t \arrow[r, "O_2"] & (E^t \ldots O_2)^{\cdot} \arrow[r, "\mathrm{TH}"] & (E^t \ldots O_2 \ldots \mathrm{TH})^{\cdot} \arrow[r] \arrow[u] \arrow[d] & \mathrm{EH}\cdot+\mathrm{TOO}\cdot \arrow[u, "+\mathrm{TH}"'] \arrow[d, "+\mathrm{M}\ (\mathrm{I})"] \\
 & & & & E+T\cdot+HO_2 \arrow[d, "+\mathrm{M}\quad (\mathrm{II})"] & \mathrm{R}\cdot \\
 & & & & \mathrm{R}\cdot &
\end{tikzcd}$$

Les résultats cinétiques et les degrés de polymérisation du polyacrylonitrile synthétisé attestent que les principales espèces moléculaires qui participent à l'initiation du processus sont : l'éosine, la thiourée et l'acrylonitrile.

Pour les petites concentrations de colorant et de réducteur on a établi expérimentalement que la vitesse de polymérisation est satisfaite par les relations suivantes :

$$-\frac{d[M]}{dt} = [E]\,[\mathrm{TH}]\,[M]^2$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = I^{1/2}$$

La diminution du degré de polymérisation par suite de l'augmentation de la concentration de l'agent réducteur est expliquée par une réaction de transfert de chaîne avec la forme tautomère de thiol de la thiourée. [32]

La thiourée ayant une forte action réductrice peut transférer un atome d'hydrogène dans la chaîne du polymère qui augmente. Les radicaux correspondants $\cdot S-C(NH_2)=NH$ sont stabilisés par résonance pouvant initier l'accroissement d'une chaîne macromoléculaire.

Sur la base des recherches cinétiques et en considérant la participation du monomère à la formation des radicaux d'initiation, le schéma général du processus de polymérisation sera :

*1.* La formation des radicaux d'initiation :

$$\text{Initiateur } (\mathrm{EH}\cdot,\ HO_2)\ M \xrightarrow{k_i} R\cdot$$

---

[32] K. Crauwels et G. Smets, *Bull. Soc. chim. belges*, **59**, 443 (1950).

*2*. Propagation :

$$R\cdot + {}_nM \xrightarrow{k_p} RM_n^{\cdot}$$

*3*. Terminaison :

$$2RM_x^{\cdot} \xrightarrow{k_t} P$$

*4*. Transfert de chaîne :

$$RM_x^{\cdot} + S \xrightarrow{k_n} S\cdot + P$$

où $S$ peut être le solvant ou l'agent réducteur.

## 5. CONCLUSIONS

Dans le présent travail on a étudié par voie dilatométrique et spectrophotométrique la photopolymérisation de l'acrylonitrile dans du diméthylsulfoxyde, en utilisant comme sensibilisateur le système éosine — thiourée, en présence de l'oxygène atmosphérique.

Les études comparées sur les réactions photochimiques de réduction du colorant et de polymérisation du monomère ont conduit à la conclusion que dans de tels systèmes la présence d'une quantité d'oxygène optimum est nécessaire. L'excès de l'oxygène détermine les périodes d'induction qui sont influencées par la variation de la concentration du colorant.

On a proposé un mécanisme pour les réactions qui déterminent la période d'induction.

On a établi que le processus d'initiation macromoléculaire est le résultat de deux types de radicaux libres formés dans des étapes différentes.

En concordance avec les résultats cinétiques on a proposé un mécanisme général pour les réactions de photoréduction et photo-initiation et on a établi les équations cinétiques de la vitesse de polymérisation.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 359–364 (1968)

# COORDINATION POLYMERS. II

## POLYCOORDINATION OF ISOPHTHALIC BIS-THIOSEMICARBAZONE WITH CADMIUM AND MERCURY

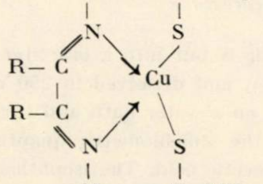
M. MARCU and M. DIMA
Institute of Macromolecular Chemistry, Jassy,
Aleea Gr. Ghica Vodă, 41

*Received September 28, 1967*

The synthesis of a new ligand, the isophthalic bis-thiosemicarbazone, and its reaction with Cd(II) and Hg(II) with a view to obtain coordination polymers are described. The isophthalic bis-thiosemicarbazone is prepared by the condensation of isophthalic aldehyde with thiosemicarbazide and the coordination polymers are obtained by polycoordination of the ligand with the corresponding metal acetates. Their identification has been made by elemental analysis and indications on structure have been given by IR spectra and magneto-chemical measurements. The thermal stability of the polymers has also been determined.

In a former paper,[1] there were given indications on the synthesis of terephthalic bis-thiosemicarbazone and of the coordination polymers obtained as a consequence of the polycoordination of the ligand with Cd(II) and Hg(II) acetates. Some considerations on the structure of polymers have been made as a consequence of the study of IR spectra and of magneto-chemical measurements.

Gingras and coworkers,[2] described the synthesis of some bis-thiosemicarbazones starting from aliphatic dialdehyde and dicetones, with thiosemicarbazide. Thus, the glyoxal, diacetyl, 2,5-hexandione, 2,6-octandione and 1-phenyl-1,3-butandione as bis-thiosemicarbazones, form with Cu(II) 1 : 1 compounds of the following structure :



(I)

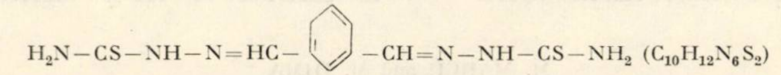
---

[1] M. M. Marcu and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1353 (1967).

[2] B. A. Gingras, T. Suprunchuk and C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1050 (1962).

In the present paper the synthesis of a new ligand, the isophthalic bis-thiosemicarbazone is given, and also its polycoordination with Cd(II) and Hg(II) acetates in order to obtain the corresponding coordination polymers. The study of the polymers by means of IR spectra and magnetochemical measurements give us indications on their structure.

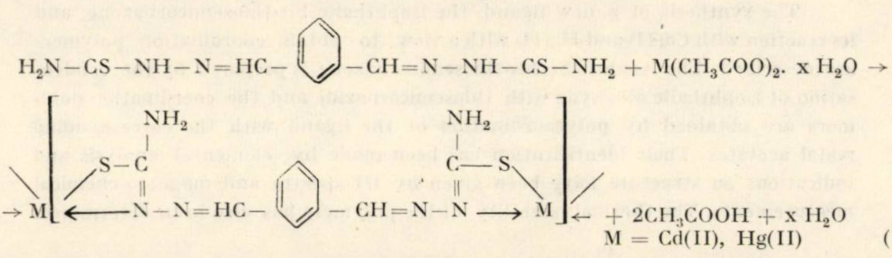
Isophthalic bis-thiosemicarbazone (II) is obtained by condensation of isophthalic aldehyde with thiosemicarbazide.



(II)

This is a solid substance, yellowish-white, m.p. 235°, with decomposition,[3] insoluble in common organic solvents and water but easily soluble in dimethylformamide and dimethylsulphoxide.

The coordination polymers have been synthetised, by polycoordination, a phenomenon studied for the first time by Korshak and coworkers,[4] namely by reacting stoichiometric quantities of ligand solved in dimethylformamide and Cd(II) and Hg(II) acetates solved in ethylic alcohol at room temperature according to reaction :



(III)

The coordination polymers thus obtained show up in the form of coloured powder. The polymer with Cd(II) is of a yellowish-white colour while the polymer with Hg(II) is yellow. Both are insoluble in common organic solvents, slightly soluble in dimethylformamide and more in dimethylsulfoxide, when a process of degradation also takes place.

## EXPERIMENTAL

The isophthalic aldehyde has been synthetised by bromination of the $m$-xylene in a carbontetrachloride medium and the hydrolysis of the tetrabromate derivate in alcohol, in the presence of sodium formiate.[5]

### *The isophthalic bis-thiosemicarbazone*

5 g of isophthalic aldehyde is put into a one liter round-bottomed flask with reflux condenser, drop-funnel and stirrer, and dissolved in 250 ml ethylic alcohol. The solution is brought to a temperature of 80° on a water bath and through the funnel, by dropping and under violent stirring one adds the stoichiometric quantity of thiosemicarbazide solved in 300 ml water and 30 ml glacial acetic acid. The isophthalic bis-thiosemicarbazone separates as a pale yellow product. The reaction mixture is maintained at 80° under stirring for other

---

[3] Farbenfabriken Bayer A.-G., Brit. Patent, **699**, 201 (1953); *Chem. Abstr.*, **49**, 10373 i (1955).

[4] V. V. Korshak and S. V. Vinogradova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **138**, 1353 (1961).

[5] P. Couturier and S. Frajdenrajch, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 318.

30 min, after which it is left to cool under stirring and is separated by filtering. It is then washed with ethylic alcohol and dried at 100°. The isophthalic bis-thiosemicarbazone is purified in 500 ml methanol in a one liter flask with reflux condenser and stirrer. After cooling it is filtered, washed with fresh methanol, dried at 100° and then in vacuum.

The yield in pure product is of 97%.

The chemical composition of the ligand:

$(C_{10}H_{12}N_6S_2)$ *Calcd.*: C, 42.85; H, 4.28; N, 30.00; S, 22.85;
*Found*: C, 43.29; H, 4.30; N, 29.23; S, 23.05%.

The molecular weight of isophthalic bis-thiosemicarbazone had been determined by the cryoscopic method, using as solvent dimethylsulfoxide.

$$M = 280.0 \text{ calc.}$$
$$M = 281.8 \text{ found.}$$

*Synthesis of coordination polymers*

1. The cadmium polymer. To a solution of 2 g of isophthalic bis-thiosemicarbazone in 200 ml dimethylformamide, one adds, at room temperature, drop by drop and under energetic stirring a solution of 1.9036 g $Cd(CH_3COO)_2\,2H_2O$ in 200 ml ethylic alcohol. A yellowish white suspension forms which is stirred for one hour continuously, filtered, washed with ethylic alcohol, dried at 100° and then in vacuum.

2. The mercury polymer. For the synthesis of the polymer with Hg(II) one starts from the same quantity of ligand solved in dimethylformamide and from a solution of 2.2764 g $Hg(CH_3COO)_2$ in 200 ml ethylic alcohol to which 0.1 ml glacial acetic acid is added.

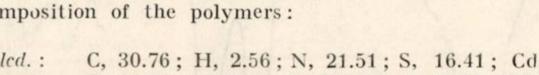
Chemical composition of the polymers:

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$
*Calcd.*: C, 30.76; H, 2.56; N, 21.51; S, 16.41; Cd, 28.76;
*Found*: C, 30.36; H, 3.17; N, 20.63; S, 16.50; Cd, 28.22%
Calcd.: N/Cd = 6.00 S/Cd = 2.00
Found: N/Cd = 5.87 S/Cd = 2.04

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$
*Calcd.*: C, 25.07; H, 2.09; N, 17.55; S, 13.38; Hg, 41.91;
*Found*: C, 24.68; H, 2.65; N, 16.95; S, 13.24; Hg, 42.26%
Calcd.: N/Hg = 6.00 S/Hg = 2.00
Found: N/Hg = 5.77 S/Hg = 1.96

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Gingras and coworkers, [2] obtain besides the bis-thiosemicarbazones mentioned above, also substituted bis-thiosemicarbazones, starting from 2-methyl and 4,4-dimethyl-thiosemicarbazide with glyoxal, as well as the copper complex of these compounds. As the 2-methyl derivate does not form any complex, this confirms the fact that the hydrogen atom of the $N^2$ is required by the tautometric thiolic (IV) and thionic (V) equilibrium, necessary to the formation of the complex, as illustrated below



$$H_2N-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{C}}=N-N=HC-R-CH=\overset{1}{N}-\overset{2}{N}=\overset{3}{\underset{\underset{\displaystyle SH}{|}}{C}}-\overset{4}{N}H_2 \qquad (IV)$$

$$H_2N-CS-NH-N=HC-R-CH=N-NH-CS-NH_2 \qquad (V)$$

$$R = m - C_6H_4$$

The authors also show that the glyoxalic bis-4,4-dimethyl-thiosemicarbazone forms easily complexes with Cu(II) as well as the nonsubstituted bis-thiosemicarbazone, the structure of which has been given above (I), and that the IR spectra of the mono-thiosemicarbazones resemble those of the bis-thiosemicarbazones.

*IR spectra*

The IR absorption spectra of the isophthalic bis-thiosemicarbazone and its coordination polymers with Cd(II) and Hg(II) have been registered by means of a UNICAM SP 200 Spectrophotometer as KBr pellets.

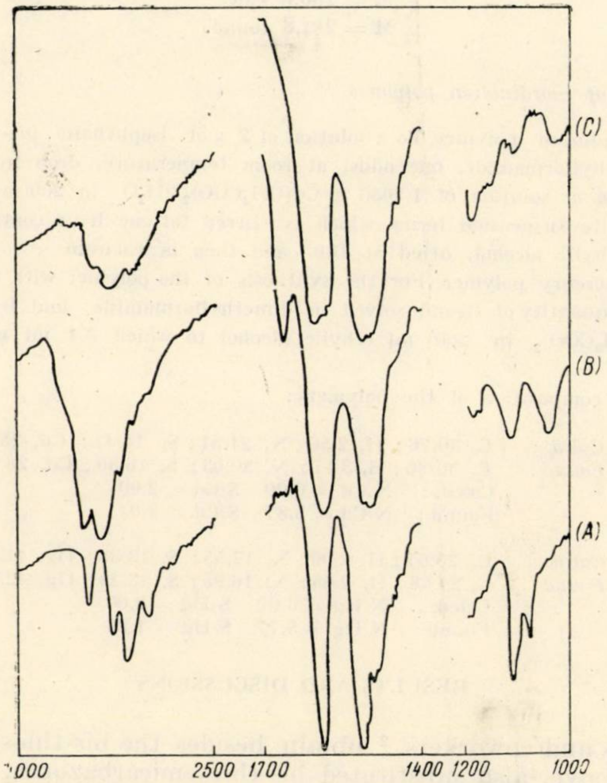


Fig. 1. — IR spectra of isophthalic bis-thiosemicarbazone and of its coordination polymers with Cd(II) and Hg(II)

*A*, $C_{10}H_{12}N_6S_2$ ; *B*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$ ; *C*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$.

Only three regions of the spectrum are particularly characteristic : 3500–3000 $cm^{-1}$ (–NH-vibrations), 1700–1500 $cm^{-1}$ (–C=N-vibrations), and 1200–1000 $cm^{-1}$ (–C=S vibration).

The IR absorption spectra of isophthalic bis-thiosemicarbazone show three bands in the region 3500–3000 $cm^{-1}$, namely at 3460, 3290 and 3180 $cm^{-1}$, bands due to the –NH-vibration of the $-NH-CS-NH_2$ rest. In the 1700–1500 $cm^{-1}$ region there is a strong absorption band, due to the –C=N– at 1600 $cm^{-1}$. Also at 1120 $cm^{-1}$ one finds an absorption band which we assign to the –C=S vibration.

If in the regions mentioned above one compares the IR absorption spectrum of the ligand and that of the coordination polymers with Cd(II) and Hg(II) (fig. 1) one notices that in the stretching region of the —NH-vibration (for the polymers) only two bands can be found : at 3500 and 3490 $cm^{-1}$ in the case of the Cd(II) polymer, and at 3450 and 3310 $cm^{-1}$ in the case of the Hg(II) polymer. Also in the case of the polymers, in the stretching region of the $-C=N-$ vibration, one observes the appearance of another band, which is placed for the Cd(II) polymer at 1625 $cm^{-1}$ and 1595 $cm^{-1}$ and for the Hg(II) polymer at 1610 and 1590 $cm^{-1}$. Also the band due to the $-C=S$ vibration for the ligand, located at 1120 $cm^{-1}$, is very weak in the case of polymers. A clear proof about the structure of the coordination polymers (III) is the disappearance of the $-C=S$ bond vibration, the disappearance of one of the —NH— vibrations as well as the appearance of a new band which has been attributed to the vibration of the $-C=N-$ bond.

### *Thermogravimetric analysis*

The thermogravimetric analysis of the coordination polymers based on isophthalic bis-thiosemicarbazone with Cd(II) and Hg(II) has been achieved by means of the thermobalance Eyraud. The samples to be analysed have been put into a small quartz crucible with a perforated lid suspended by a platinum wire to one of the balance's arms. The temperature has been registered automatically using a graduated iron constantan thermocouple, placed immediately under the crucible. The temperature measurements have been performed in the interval 25—650°. The heating rate of the oven was of 12 ± 0.5°/min, since the heating rate within the limits 5—20°/min does not influence the aspect of the thermogravimetric curves. The graphical representation of the thermogravimetric curves for the two polymers is given in figure 2.

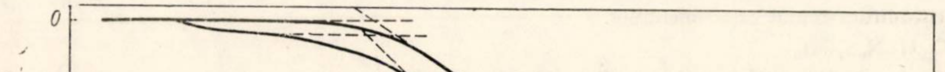


Fig. 2. — The thermograms of the coordination polymers with Cd(II) and Hg(II) based on isophthalic bis-thiosemicarbazones (heating rate 12°/min).
*1*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$ ; *2*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$

As in the case of polymers based on terephthalic bis-thiosemicarbazones, the coordination polymers of isophthalic bis-thiosemicarbazone with cadmium and mercury, have rather close decomposition temperatures, which have been determined according to E. Horowitz and coworkers[6] in the following way : one extends the linear part of the thermogravimetrical curve in which the loss of weight is minimal or does not exist, and the linear part of the curve in which the loss in weight is moderate. The intersection of these two lines gives a point which projected on the axis of the temperatures is arbitrarily defined as the decomposition temperature of the polymer. Thus the Cd(II) polymer decomposes at 222.5° and the Hg(II) one at 227°. Until reaching the decomposition temperature the Cd(II) polymer loses 5% in weight, while no loss of weight is observed for the Hg(II) polymer. Between the decomposition temperature and 450° the loss in weight is approximately 10% higher in the case of the Cd(II) polymer than in that of the Hg(II) one, while at 450° both lose 32%. Beyond this temperature, the loss in weight is more marked in the case of the Hg(II) polymer, namely 77.5% at 600° as against 45% at the same temperature for the Cd(II) polymer.

*Magneto-chemical measurements*

To establish the structure of the coordination polymers, measurements of magnetic susceptibility have been performed, making use of the working method described in a former paper.[1]

In order to obtain precise values, the measurements have been carried out at different values of the magnetic field, namely at 8000, 9000, 10,000, 11,000, 12,000 and 13,000 oe taking the average of the measurements made.

On the basis of the structural unit of the macromolecular chain suggested above (III), and making use of Pascal's constants one has calculated the magnetic molar susceptibilities for the two polymers and these have been later compared to the molar magnetic susceptibilities found experimentally.

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$

$\chi_M = -132.01 \times 10^{-6}$ calculated after Pascal's constants

$\chi_M = -126.75 \times 10^{-6}$ found

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$

$\chi_M = -147.05 \times 10^{-6}$ calculated after Pascal's constants

$\chi_M = -141.96 \times 10^{-6}$ found

The agreement existing between the experimental data and the computed molar magnetic susceptibilities, confirms the structure of the macromolecular chain unit suggested (III).

---

[6] E. Horowitz and T. P. Perros, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **26**, 139 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 365–369 (1968)

# 6-AZAURACIL DERIVATIVES WITH POTENTIAL CYTOSTATIC ACTIVITY. VI *

## AN IMPROVED SYNTHESIS OF 2-β-D-RIBOFURANOSYL-AS-TRIAZINE-3,5 (2H,4H) DIONE (6-AZAURIDINE)

C. CRISTESCU

Chemical Pharmaceutical Research Institute

Bucharest, Şos. Vitan, 112

*Received May 26, 1967*

6-Azauracil [as-triazine-3,5 (2H,4H) dione] has been converted with trimethylchlorsilan to bis (trimethylsilyl)-derivative. This was condensed with the 2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribofuranosyl chloride in the presence of mercuric acetate. The resulting nucleoside mild debenzoylation with a solution of sodium methylate in methyl alcohol gave 6-azauridine [2-β-D-ribofuranosyl-as-triazine-3,5 (2H,4H) dione].

6-Azauridine [2-β-D-ribofuranosyl-as-triazine-3,5(2H,4H)dione] an efficient antimetabolite with known action mechanism [1–4] is a cytostatic drug which was successfully used in clinical tests. The first chemical synthesis of this substance was described by Handschumacher [5]; by using the mercuric salt of 6-azauracil and 2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribofuranosyl chloride, a mixture of two monoribosyl derivatives, with the 3-substituted derivative prevailing, was obtained. Prystaš *et al.* [6] used the reversible protection of $N_3$ with a diphenylmethyl group and ribosidization of the mercuric salt of 3-diphenylmethyl-6-azauracil. The diphenylmethyl group was removed by selective hydrogenolysis. Restivo *et al.* [7] also prepared 6-azauridine by the reaction of the mercury salt of the 3-methyl-mercapto-as-triazine-5 (4H) one with 2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribofuranosyl chloride, followed removal of the methylmercapto and the

---

[1] A. D. Welch and R. E. Handschumacher, *J. Pharm. Exp. Therap.*, **129**, 265 (1960).

[2] R. E. Handschumacher, P. Calabresi and A. D. Welch, *Cancer Chem. Report.* **21**, 18 (1962).

[3] V. Habermann and F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 2201 (1958).

[4] J. Skoda, V. F. Hess and F. Šorm, *Experientia*, **13**, 150 (1957).

[5] R. E. Handschumacher, *J. Biol. Chem.*, **235**, 764 (1960).

[6] M. Prystaš and F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1578 (1962).

[7] A. R. Restivo and F. A. Dondzila, *J. Org. Chem.*, **27**, 2281 (1962).

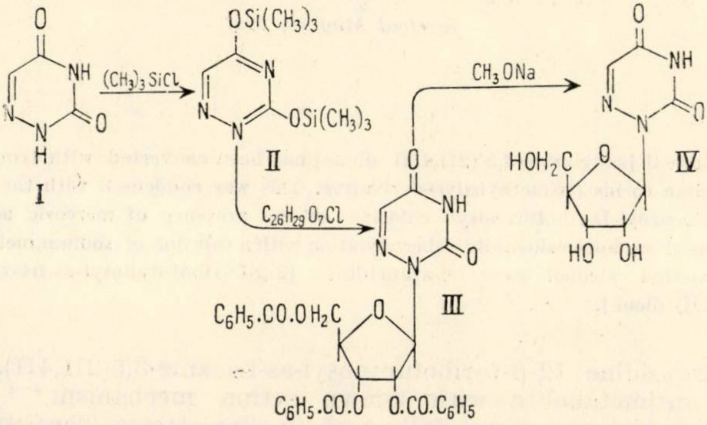
*) Part. V : *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 913 (1967).

benzoyl groups. Mizuno *et al.* [8] applied a similar procedure to the reaction of the mercury salt of 5-methylmercapto derivative with chlorosugar.

Recently, a new method for the synthesis of nucleosides was described by Nishimura *et al.* [9-11] These authors reported that 2,4-bis-tri-methylsilyl derivative of uracil, on fusion with acylhalogenosugar gave the corresponding N-glycosides. This method was applied for the synthesis of 5-substituted derivatives of 2-deoxy-β-D-ribofuranosyl-uracil [12, 13] and 1-deoxy-β-D-ribofuranosyl-6-azauracil. [14, 15]

In our present paper we have used a modification of Nishimura's method for the synthesis of 6-azauridine.

Treatment of 6-azauracil (I) with trimethylchlorsilan under reflux in dry benzene, in the presence of dry triethylamine, gave, after separation of the triethylamine hydrochloride and concentration of the filtrate, a viscous oil, 2,4-bis(trimethylsilyloxy)-6-azauracil (II).



Compound II was stirred two days with 2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribofuranosyl chloride [16] in dry toluene at room temperature, in the presence of mercuric acetate and heated 1 hr under reflux to give 2′, 3′, 5′-tri-O-benzoyl-6-azauridine (III). Thin layer chromatography on silicagel of the reaction mixture showed 2′,3′,5′-tri-O-benzoyl-6-azauridine and 1-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-benzoyl-D-ribose as by-products.

Catalytical debenzoylation of III with sodium methoxide in methanol gave with good results 2-β-D-ribofuranosyl-as-triazine-3,5(2H,4H) dione (6-azauridine) (IV).

---

[8] Y. Mizuno, M. Ikehara and K. A. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull. (Japan).*, **11** 293 (1963).

[9] T. Nishimura, B. Shimizu and I. Iwai, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, **11**, 1470 (1963).

[10] T. Nishimura and I. Iwai, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, **12**, 352 (1964).

[11] T. Nishimura, B. Shimizu and I. Iwai, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, **12**, 1471, (1964).

[12] K. J. Ryan, E. M. Acton and L. Goodman, *J. Org. Chem.*, **31**, 1181 (1966).

[13] T. J. Bartos, M. P. Kotick and C. Szantay, *Tetrahedron Letters*, 1759 (1966).

[14] T. Y. Shen, W. Y. Ruyle and R. L. Bugianesi, *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 495 (1965).

[15] A. Dipple and Ch. Heidelberger, *J. Med. Chem.*, **9**, 715 (1966).

[16] H. M. Kissman, C. Didaks and B. R. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 18 (1955).

In the infrared spectra of silyl derivative II, the absorption bands at 700 $cm^{-1}$ and 1020 $cm^{-1}$ (SiO), 850 $cm^{-1}$, 1275 $cm^{-1}$ ($Si(CH_3)_3$) and 1080 $cm^{-1}$ ($O\text{-}Si(CH_3)_3$) were observed.

The use of this method for the preparation of other 5-substituted-6-azauridines is being investigated.

## EXPERIMENTAL

Samples for analysis were dried for 8 hours at 20°C/5 mm over $P_2O_5$. Melting points were determined on heating microscope stage. Infrared spectra were obtained with a Zeiss Jena, Model UR 10 spectrophotometer. Thin layer chromatography was carried out on silicagel Merck G, on glass plates (35 × 80 mm) in ethylacetate : benzene (3 : 7). Spots were detected with iodine.

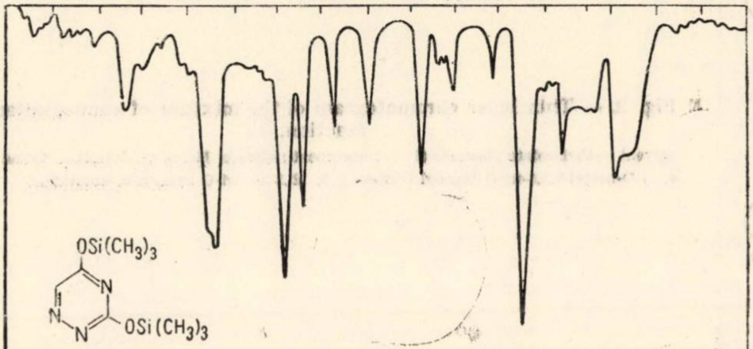


Fig. 1. — Infrared spectrum of 2, 4-bis(trimethylsilyloxy)-6-azauracil (liquid film).

### *2,4-bis(trimethylsilyl)-6-azauracil (II)*

2.26 g (0.02 M) dry powdered 6-azauracil (I) previously dried for 2 hours at 110° was suspended in 200 ml benzene (dried over $LiAlH_4$). The 6-azauracil was dried by the azeotropical distillation of benzene (100 ml) and dried benzene, (100 ml,) was added. This operation was repeated twice to ensure removal of water. To the azeotropically dried 6-azauracil, cooled at 40°, there was added dry benzene (100 ml), 5,05 ml (4.34 g ; 0.04 M) chlorotrimethylsilane and 5.5 ml (4.04 g ; 0.04 M) triethylamine (previously dried by distillation over sodium). The mixture was then refluxed for 8 hours. The precipitate, a mixture of triethylamine hydrochloride and 6-azauracil, was filtered off and washed 3 times with 10 ml dry benzene. The resulting clear solution was concentrated in vacuo. The residual oil could be distilled, but it was more conveniently used without distillation due to its sensitivity to atmospheric moisture. Yields : 4.7 g (90 %) · $IR_{\nu max}$ $cm^{-1}$ : 700, 1020 (SiO) ; 850, 1275 ($SiMe_3$) ; 1080 ($OSiMe_3$).

### *1—(2′,3′,5′-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-6-azauracil (III)*

The residual oil (4.7 g) of II was dissolved in 100 ml toluene (dried over $LiAlH_4$). To the clear solution (any cloudiness suggests hydrolysis of II) there was added a solution of chlorosugar (which was prepared by treating 10.35 g (0.0215 M) 1-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-benzoyl-ribofuranose[17] with 250 ml dry etheral hydrogen chloride) in dry toluene (100 ml), and 6.48 g (0.0204 M) mercuric acetate (Merck analytical reagent 100 %). The suspension was stirred for 2 days at room temperature and refluxed for 90 minutes. After cooling at 15°, the suspension was filtered and the filter-cake washed with dry toluene. The filtrate and the washings were evaporated in vacuo and the residue was refluxed with 80 % acetic acid for 15 minutes and then filtered. The mixture concentrated in vacuo and the residual oil were dissolved in chloroform. The chloroform solution was washed with 30 % potassium iodide solution (3 × 100 ml), then with water and, after drying, was concentrated in vacuo to a sirupy residue. The residue was dissolved in benzene, and n-heptane was added to the cloud point and the solution was maintained at 4° over night. After recrystallization from benzene 5.3 g (60 %) of III was obtained with m.p. 189—190°. A sample for analysis, recrystallized from ethylacetate had m.p. 192—194°, without depression when mixed with a sample of 6-azauridine-tribenzoate. The infrared spectrum was identical to that of the authentic material. The product had $[\alpha]_D^{25}$ $-51.3°$ (pyridine, C, 1.3).

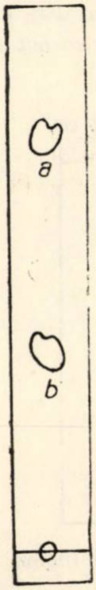


Fig. 2. — Thin layer chromatogram of the mixture of condensation reaction.

Solvent : ethylacetate :-benzene (3 : 7) ; absorbent : silicagel Merck G ; detection: iodine ; *a*, 1-O-acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-D-ribose ; *b*, 2′,3′,5′ -tri-O-benzoyl-6,-azauridine.

$C_{29}H_{23}N_3O_9$ *Calcd.* : N, 7.54 % ;
(557.5) *Found* : N, 7.30 %.

---

[17] E. F. Recondo and R. Rinderknecht, *Helv. Chem. Acta*, **42**, 1171 (1959).

*6-azauridine* (*IV*)

A mixture of 1-(2′, 3′, 5′-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-6-azauracil (490 mg; 0.879 mM), absolute methanol (27 ml) and 0.8N sodium methylate (1.5 ml; 1.2 mM) was refluxed gently for 90 minutes. After cooling, 27 ml of water was added to the colourless mixture and the pH value was adjusted to 7 with Dowex-50 ($H^+$). The resine was filtered and washed with water. The filtrate and the washings were evaporated to dryness in vacuo. The residue was then azeotropically dried with anhidrous benzene several times, until white crystals were obtained. The crystalline material was washed with ether and recrystallized from ethanol-ether; yield: 183 mg (86%) 6-azauridine, white needles, m.p. 160–161° without depression when mixed with a sample prepared biochemically. The infrared spectrum was identical to that of the authentic material.

The product had $[\alpha]_D^{25}$: – 131° (pyridine, C, 0.5)

| | |
|---|---|
| $C_8N_{11}N_3O_6$ | *Calcd.*: C, 39.19; H, 4.52, N, 17.14%; |
| (254.2) | *Found*: C, 39.70; H, 4.56, N. 17.5%. |

The analyses were carried out in the Analytical Laboratory of the Chemical Pharmaceutical Research Institute by Mrs. Cornelia Ioan and Mrs. Sofia Arizan.

## RECTIFICATION

Les auteurs Raluca Ripan et Al. Şuteu regrettent les erreurs qui se sont glissées dans les textes parus au numéro 11 (1967) et prient le lecteur de bien vouloir lire tel qu'il suit :

| *Page* | *Ligne* | *Au lieu de* | *Lire* |
|---|---|---|---|
| 1339 | 22 | $Fe^{3+} + R_{(\text{réd})}\ Fe^{2+} + R_{(\text{ox})} + H^+$ | $Fe^{3+} + R_{(\text{réd})} \rightleftharpoons Fe^{2+} + R_{(\text{ox})} + H^+$ |
| 1340 | 11 | hydroquinone quinine | hydroquinone-quinone. |
| 1340 | 17 en remontant | $H_3[PMo_{10}V_2O_{39}]$ | $H_5\ [PMo_{10}V_2O_{40}]$ |
| 1341 | 3 | $[PMo_{10}V_2O_{39}]_2.(C_{20}H_{24}O_2N_2H_2)_3$ | $[PMo_{10}V_2O_{40}]_2.(C_{20}H_{24}O_2N_2H_2)_5$ |
| 1341 | 19 en remontant | $[PMo_{10}V_2O_{39})]_2$ (quinine)$_3$ | $[PMo_{10}V_2O_{40}]_2$ (quinine)$_5$ |
| 1342 | 14 | 4,67 | 6,8 |
| 1342 | 16 | 2,3 | 3,4 |
| 1343 | 11 | 5,38 | 7,66 |
| 1343 | 13 | 2,70... 1,53 | 3,82...2 |
| 1343 | 7 en remontant | le $Fe^+$ résulté | le $Fe^{2+}$ résulté. |

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimovo** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hammgaton 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

[illegible] Alger; AUSTRALIA: Current Book Distributors, 40–42, [illegible] Sydney; AUSTRIA: [illegible] ALLEMAGNE: Deutscher Buch-Ex- und Import [illegible] Kubon & Sagner, POB 68 — München 34; W. E. Saarbach, POB [illegible] — Köln; Hans Meschendörfer, [illegible] Kunst und Wissen [illegible] AUTRICHE: Globus Buchvertrieb [illegible] Du Monde Entier [illegible] BULGARIE: Kosmos [illegible] Sheet [illegible] Books, [illegible] Ontario; Continental Book Import, POB [illegible] Ontario; Cuba: Cubartimpex [illegible] CHINE [illegible] Rockefeller Center [illegible] Larousse [illegible] Librairie Hachette [illegible] Akademiai Konyvesbolt [illegible] Presse Parisienne [illegible] Collet's Holdings [illegible] Kubon & Sagner [illegible] Current Book House [illegible] People's Publishing House [illegible] Libreria Commissionaria Sansoni, Via Lamarmora [illegible] Libreria Rinascita [illegible] Nauka Ltd. [illegible] Libraire Populaire du Mali [illegible] Société Chérifienne de Presse S. A. [illegible] Editorial Latina S. A. [illegible] Kongelig Adelsforbindelse [illegible] Narvesen [illegible] Meulenhoff-Bruna [illegible] Ars Polona [illegible] Livraria Buchholz [illegible] Lisboa [illegible] Kubon & Sagner [illegible] Zürich; Pinkus & Co. [illegible] Librairie Rousseau, 36, Rue Jean-Jacques Rousseau [illegible] TUNISIE: SNED [illegible] Librairie Hachette [illegible] Mejdunarodnaia Kniga, Moscou [illegible] U.S.A.: Dolphin Service, POB [illegible] Washington, D.C.; Turner Subscription Agency, 235, Park Avenue South [illegible] New York; Four Continent Book Service, [illegible] Fifth Avenue, Suite [illegible] New York; Continental Publications [illegible] South [illegible] Ave. — St. Louis [illegible] VIETNAM: So Xuat Nhap Sach Bao [illegible] Hanoi; R.S.F. de YOUGOSLAVIE: Jugoslovenska Knjiga, Terazije [illegible] Beograd; Forum, Vojvode Mišića [illegible] Novi Sad; Prosveta, Terazije 16/I — Beograd

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

Renouvelez votre abonnement aux publications périodiques parues aux
ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA
RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- **Revue Roumaine de Biochimie**
- **Studii şi Cercetări de Chimie**
- **Studii şi Cercetări de Biochimie**

PRINTED IN ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR
DOKUMENTÁCIÓS

1968 MAI 1

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA, **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, Phytochimie), I^er^ vol., 1964, 747 p., 4 annexes, 2 pl., 41 lei ; II^e^ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III^e^ vol., 1966, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p., 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. P. „Informaţia" - c. 6312 | 43426 | Lei 12.—

F1103

R
REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 4
Avril 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

13, 371—520 (1968), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Collège de rédaction* :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

*La Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance, seront envoyés à la rédaction :
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest 9, Roumanie.

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 INT

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, N° 4 Avril 1968

Page

I. G. MUGULESCU and M. I. VASS, Gas adsorption on thin metallic films. Surface potential variation in oxygen-gold system . . . . . . . . . . . . 373–380

Z. SIMON, F. KEREK und G. OSTROGOVICH, Zur Stereochemie der Carbodiimide und der Ketenimine. II. Schätzung der Aktivierungsenergie der Racemisierung durch eine halbempirische Methode . . . . . . . . . 381–385

D. CISMARU and PETRUȚA MIU, The dehydrogenation of diethylbenzene . . 387–392

VERONICA BREZULEANU and A. IVANOV, The calculus of electrostatic matrix elements for the $C_{2v}$ symmetry. . . . . . . . . . . . . . . . 393–400

I. GĂINAR and A. PONTA, On the thermal behaviour of methanol solutions of neutron irradiated chromium (III) acetylacetonate . . . . . . . . . . . 401–407

E. RUCKENSTEIN, Unsteady convective mass transfer . . . . . . . . . . 409–420

RALUCA RIPAN, I. EGER et N. BOJAN, Etude des nitrates métalliques en mélanges de solvants. I. Les systèmes : nitrate d'uranyle hexahydraté — acétone — tétrachlorure de carbone ; nitrate d'uranyle dihydraté — acétone — tétrachlorure de carbone. . . . . . . . . . . . . . . . . . 421–424

P. SPACU, ILEANA ALBESCU and EUGENIA IVAN, Refractometric study on the formation of complex bromides of La, Ce, Pr and Nd in aqueous solution . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 425–428

S. TĂTARU, GH. FILIP et B. DAVID, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence du ferricyanure . . . . . . . . . . . 429–436

C. LITEANU et N. DULĂMIȚĂ, Thermochromatographie sur couche mince. II. Séparation de la glycine d'avec la glutamine sur couche de cellulose . . . 437–445

G. POPA, T. NĂȘCUȚIU and V. ILIESCU, Paper chromatography of inorganic substances. VIII. Hydrofluoric acid — hydrochloric acid solvents . . . . 447–454 ✓

I. AL. CRIȘAN, Berechnung des Äquivalenzpunktes in Substitutions- und Additionsreaktionen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 455–472

FLORICA POPEA and CONSTANȚA PÂRLOG, Spectrophotometric study of the reaction of the uranyl ion with derivatives of pyrimidine . . . . 473–483

M. DIMA, A. CARPOV et STELIANA MAXIM, Polymères régulateurs de croissance. I. Estérification de l'alcool polyvinylique avec les chlorures des acides-2,4-dichlorphénoxyacétique et-2,4,5-trichlorphénoxyacétique . . . 485–492 ✓

Rev. Roumaine Chim.

**13**, 371–520, (1968), Bucarest

Page

I. NANU, R. BACALOGLU und GR. POP, Ultrarotspektren von Homo- und Copolymeren des Vinylacetats. II. Vinylacetat-Maleinsäurediestercopolymere 493–503

MARGARETA AVRAM, I. G. DINULESCU, GH. D. MATEESCU, Investigations in the cyclobutane series. XVI. Diels-Alder syntheses of *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene with cyclic dienes . . . . . . . . . . . . . . . 505–512

MAGDA PETROVANU, ARIADNA SAUCIUC, I. GABE et I. ZUGRĂVESCU, L'addition des philodiènes sur la phtalazine. II. Action de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle sur la phtalazine. . . . . . . . . . . . . 513–519

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 373–380 (1968)

# GAS ADSORPTION ON THIN METALLIC FILMS. SURFACE POTENTIAL VARIATION IN OXYGEN-GOLD SYSTEM

I. G. MURGULESCU and M. I. VASS

Institute for Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roșie, 23

*Received July 7, 1967*

The retarding field diode method for the oxygen-gold interaction study at 77°K and 298°K and maximum $1 \times 10^{-4}$ Torr was used. Values of 0.70 V and resp. 0.26 V of the surface potential difference were obtained. These values indicate that oxygen is adsorbed at 77°K as well as at 298°K, and a negatively charged layer is formed.

Oxygen adsorption on gold surfaces is still a disputable problem. Trapnell [1,2] using a volumetric method concluded that gold can adsorb only at 90°K small quantities of oxygen which are desorbed even at 195°K. This was the reason of using gold as reference electrode in the vibrating condenser method for measuring the surface potential of the oxygen adsorbed on other metals. [3-5]

However earlier attempts [6] proved the forming of an adsorbed layer of oxygen on gold surfaces. Saharov [7] observed about 0.3 of a monolayer of oxygen on thin gold plates, at room temperature. In detailed electron-diffraction studies Sishakov [8,9] showed that gold reacts with oxygen from the room temperature up to 1173°K and produces oxides and peroxides, the structure of which contains molecular ions of oxygen (at least up to 773°K). In a recent paper, Kulkova [10] found considerable quantities of adsorbed oxygen, by means of the volumetric method, on gold wires, chemically cleaned, in the 323°—673°K range.

On the other hand, even the work function of gold is still under consideration. It has been proved [11] that the earlier 4.8 eV was not correct being affected by mercury contamination from the diffusion pump

---

[1] B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, **A 218**, 566 (1953).
[2] D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", Butterworth, 1964, p. 75.
[3] J. C. P. Mignolet, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 326 (1950).
[4] T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **63**, 460 (1959).
[5] C. M. Quinn and M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 899 (1964).
[6] C. Oulet and E. K. Rideal, *J. Chem. Phys.*, **3**, 150 (1936).
[7] A. I. Saharov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **112**, 464 (1957).
[8] N. A. Shishakov, *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 33 (1957).
[9] N. A. Shishakov, *Kristallografiya*, **2**, 674 (1957).
[10] N. V. Kulkova and L. P. Levchenko, *Kinetika i Kataliz*, **6**, 765 (1965).
[11] E. E. Huber, Jr., *Appl. Phys. Letters*, **8** (1965).

(although the pressure was $5 \times 10^{-10}$ Torr) and the correct value is 5.28 eV. For the same surface Sachtler and coworkers[12] measuring the work function of gold by the photoelectric and the special retarding field method found 5.30 and 5.45 eV. The same authors introducing oxygen at different pressures into the working cell did not observe any change in the gold work function. These results seem to be in agreement with those obtained by Hopkins and coworkers [13] which found for the surface potential of oxygen adsorbed on gold, a smaller value than 0.02 V, but are in disagreement with the results obtained by Giner and Lange, [14] $\Delta V = 0.9-1.2$ V and with Rivière's results, [15] $\Delta V = 0.13$ V. Indirect support about oxygen adsorption on gold came from Rudnitzki and coworkers [16] who observed that values of the surface potential of oxygen on silver are higher when a gold reference electrode is used, than in experiments using a glass covered molybdenum electrode; this difference was assigned to the surface potential of oxygen on gold. Another indirect support is provided by Wortman's work [17] who observed important modifications in the electrical resistance of thin gold films when they are exposed to oxygen.

## EXPERIMENTAL

For the studying of oxygen-gold interaction the retarding field diode method is applied. The working cell is of the type described by Pritchard. [18] A small bead of spectroscopically pure gold (from Johnson and Matthey) melted in hydrogen on the emitter filament (tungsten wire 0.07 mm) is used as evaporation source. The layers are deposited at 77°K and then sintered for 5—10 min at 363°K. Their thickness obtained from the weight of the bead and from the geometrical area is about 300 Å. The vacuum installation, measurements circuits and working method, previously described [19] have undergone some modifications. A molybdenum glass Bayard-Alpert gauge (operated at a 0.1 mA emission current) is used instead of the earlier one (Leybold I.M.2) so that the baking of the whole installation at 773°K became possible. A simple titanium getter (thermically evaporated from a tungsten basket) is used instead of the ionic getter glass pump, so that the time necessary to obtain a final pressure of — $5 \times 10^{-9}$ Torr — was shortened. During sintering of the film the pressure increased only up to $2 \times 10^{-8}$ Torr for maximum 2 min. In the anodic circuit a galvanometer with a higher sensitivity $4 \times 10^{-11}$ A/mm is used.

## REMARKS ABOUT THE METHOD

The diode method is frequently used in measurements of the surface potential difference of oxygen adsorbed on different metals. [20,21] Considering the controversy about the oxygen-gold system we tried to observe correct working conditions [22] and to examine in a more critical manner the means of applying the method.

---

[12] W. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo and A. A. Holscher, *Surface Science*, **5**, 865 (1964).

[13] B. J. Hopkins, C. H. B. Mee and D. Parker, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 865 (1964).

[14] J. Giner and E. Lange, *Naturwiss.*, **40**, 506 (1953).

[15] J. C. Rivière, *Proc. Phys. Soc.*, **70**, 676 (1957).

[16] L. A. Rudnitzki and N. V. Kulkova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **162**, 617 (1965).

[17] J. J. Wortman and K. S. Canady, *Appl. Phys. Letters*, **9** (1966).

[18] J. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 437 (1963).

[19] I. G. Murgulescu and M. I. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 299 (1966).

[20] F. Blayert, L. D'Or and J. C. P. Mignolet, *J. Chim. phys.*, **54**, 53 (1957).

[21] F. C. Tompkins and M. M. Siddiqi, *Proc. Roy. Soc.*, **A 268**, 452 (1962).

In our first attempts to measure the surface potential of oxygen adsorbed on gold by the space charge diode method, we have found higher values. We assigned them to the superposition of an oxygen interaction with the incandescent tungsten filament over the oxygen adsorption on the anode. Thus, the variation in surface potential of the anode as a result of oxygen adsorption on gold, which appears as an anodic current variation, interferes with the variation in the same current produced by the interaction of oxygen with the hot filament.

In order to eliminate these doubts we have used the retarding field diode method in the initial current region. Indeed it has been shown [23] that for such a diode, the anodic current is given by

$$i_a = CT_k^2 \exp \frac{e\Psi_a - V_a}{KT_k}$$

where $i_a$ is the anodic current, $T_k$ the cathode temperature, $\Psi_a$ the anode work function and $V_a$ the applied potential. The principal advantage of the method is clear : the anodic current depends only on the cathode temperature and not on its work function. This indicates the importance which must be assigned to the maintaining of a very constant cathode temperature. We have achieved this by a fine adjusting of the supplying current of a Wheatstone equilibrated bridge ($\pm\, 2 \times 10^{-6}$ A) one arm of which was the emitter filament. It may be shown [24] that the error in $\Psi_a$ produced by the cathode temperature change is $\Delta\Psi_a = 3 - 5\ \Delta T_k / T_k$ and $\Delta T_k / T_k = \Delta R_k / R_k$ where $R_k$ is the cathode resistance. In our experiments for one measurement $\Delta R_k$ has a maximum value of $6 \times 10^{-4}\ \Omega$ which gives $\Delta\Psi_a = 4 \times 10^{-4}$ V and for the whole experiment $\Delta R_k$, $7 \times 10^{-3}\ \Omega$ giving $\Delta\Psi_a = 1 \times 10^{-2}$ V. These errors are within the limits of $\Delta V$ readings from the shifts of the characteristics.

Of course there is also the possibility that the adsorption should be disturbed by chemical interaction of oxygen with hot tungsten. This cannot be chemisorption (because $T_k = 2273$°K). For temperatures higher than 2273°K the main species which is evaporated from tungsten surfaces in low oxygen pressures is atomic oxygen. [25]

In spite of the above objections, we think the retarding field diode method as suitable for the oxygen-gold interaction study. The essential criterion is the parallelism of straight lines plots of log $i_a$ *versus* $V_a$. In figures 1 and 2 such a family of lines are shown at 77°K and 298°K for typical experiments. Deviations from parallelism are max. 0.01 V at 77° and 0.015 at 298°K for the working range.

---

[22] F. H. Hayer and M. P. Hill, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2919 (1965).

[23] H. M. Tarev, "Kontaktnaia Parnosti Potentsialov", Gostekhizdat, 1957.

[24] G. Comşa, *Studii şi Cercetări Fiz.*, **15**, 3 (1964).

[25] J. H. Singleton, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2819 (1966).

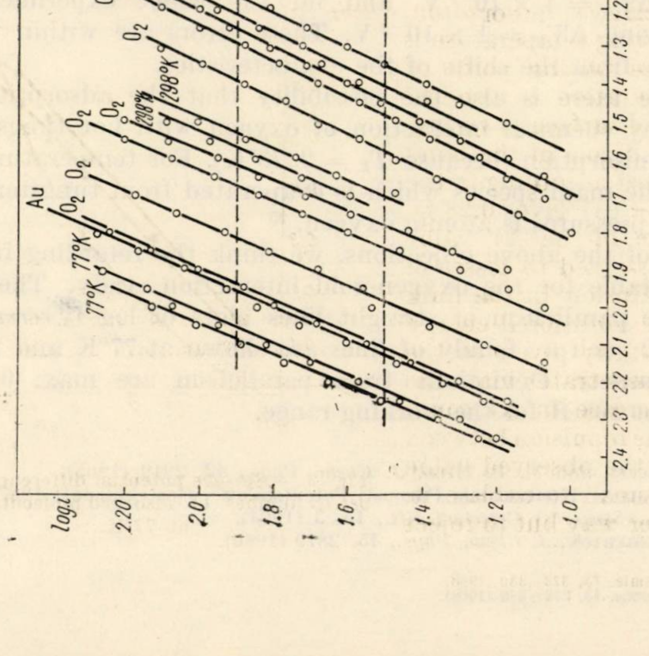


Fig. 1. – Shifts of the characteristics log $i_a$ – $V_a$ for a typical experiment at 77°K.

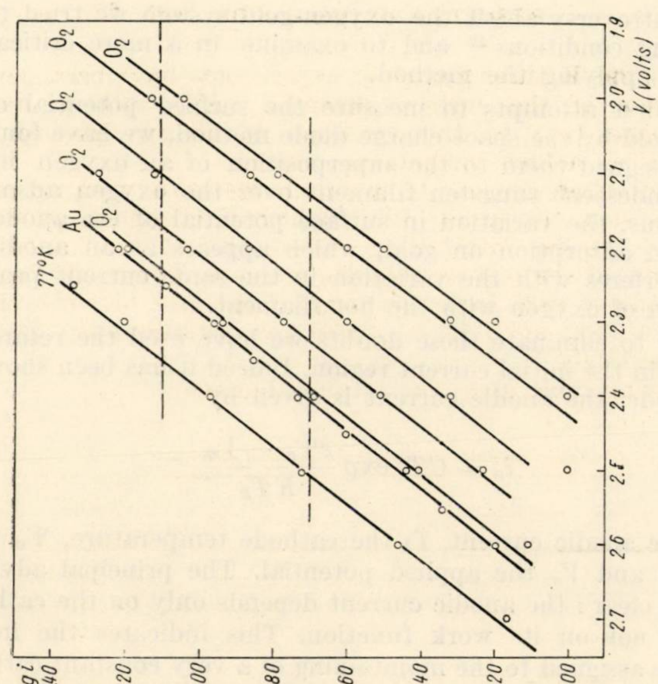


Fig. 2 – Shifts of the characteristics log $i_a$ – $V_a$ for a typical experiment at 298°K.

## RESULTS AND DISCUSSION

At 77° and 298°K three groups of experiments have been performed: a) variation of the surface potential ($\Delta V$) with a number of adsorbed molecules ($n$); b) the variation of $\Delta V$ in time and c) the variation of $\Delta V$ at sudden temperature changes.

In spite of all precautions to maintain the same working conditions and a high precision, the results showed high fluctuations, probably due to the errors of the gas introducing system and to the imprecisions of the measurements of the real equilibrium pressure. These $\Delta V$ values show deviations of max $\pm$ 15% from the mean value and between them maximum values of 32%, at 77°K. At 298°K the deviations are $\pm$ 17% and max. 40% respectively.

The following table gives the results obtained:

*Table 1*

**Values obtained for the surface potential difference**

| Value | 77°K | 298°K |
|---|---|---|
| $V_{\text{max. medium}}$ (in Volts) | $-0.70$ | $-0.26$ |
| $n_{\text{max. med.}}$ (in molec/cm$^2$) | $6.5\times10^{14}$ | $3.6\times10^{14}$ |
| $P_{\text{equilibrium}}$ (in Torr) | $2\times10^{-6}$ | $1\times10^{-4}$ |

We will discuss the behaviour of the oxygen-gold system in terms of temperatures.

*At 77° K.* On figure 3 the change of $\Delta V$ *versus* the number of adsorbed molecules on cm² can be seen. At the beginning a linear dependence is observed, then a saturation tendency and finally, although the number of molecules adsorbed is greater, $\Delta V$ decreases. If we assume a molecular nondissociative adsorption, because the working temperature is smaller than the boiling point of oxygen, the saturation is reached at a 0.7 degree of surface covering. The moment of dipole of the bond formed (calculated according to the relation $\Delta V = 4\pi\, n\mu$) gives 0.28 D. The positivation of the $\Delta V$ value can hardly be assigned to losses of molecules by diffusion in the bulk metal, since an additional energy would be necessarily given to the molecules to penetrate into the lattice. This decrease in $\Delta V$ could be assigned to the repulsion between the dipoles, but the observed value (0.28 D) is too small to explain it. There is no other way but to reject

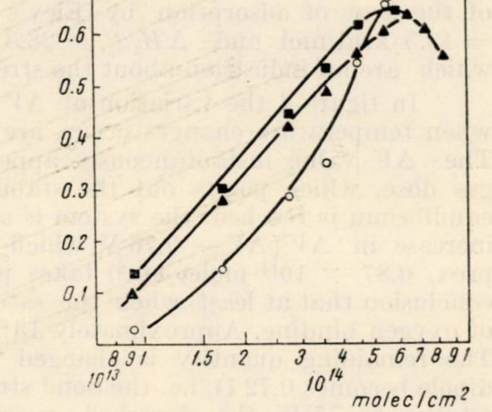


Fig. 3. — Surface potential difference variation *versus* number of adsorbed molecules on cm², at 77°K.

the initial supposition and to consider the adsorbed species as being also molecules but bound to the surface by covalent forces. The estimation of the moment of dipole of the bond by the relation[26] $\Delta V = 2\pi n\mu$ gives 0.56 D, value which can explain the behaviour as well as the high negative $\Delta V$. Taking into account that the $\Delta V$ change is negative, that is to say the dipolar layer has a negative charge of the surface, it follows

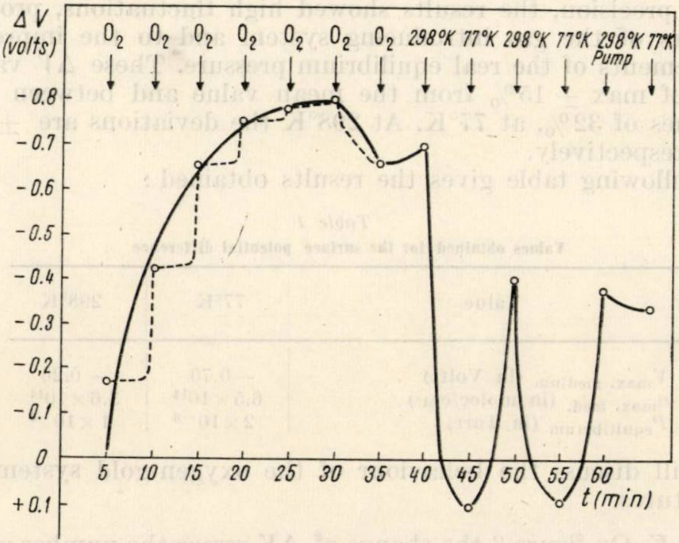


Fig. 4. — Surface potential variation *versus* time and abrupt temperature changes, at 77°K.

that the adsorbed species formed until the saturation may be first $O_2^-$ and then $O_2^{--}$. By means of the same mutual depolarization the decrease in the degree of covering can be explained (at $\theta \to 0$, $\mu \to 0.8$ D). Estimation of the heat of adsorption by Eley's approximation[27] gives $\Delta H_{\text{initial}} = 43.5$ kcal/mol and $\Delta H_{\text{final}} = 28.3$ kcal/mol, sufficiently high values which are an indication about the strength of the bond.

In figure 4 the variation of $\Delta V$ in time together with $\Delta V$ changes, when temperature changes occur, are plotted for the typical experiment. The $\Delta V$ value instantaneously appeared remains constant for a given gas dose, which points out the stability of the bond. If after the final equilibrium is reached, the system is suddenly heated up to 298°K a small increase in $\Delta V$ ($\Delta V \to 0.76$ V which is accompanied by desorption approx. $0.87 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$) takes place. This observation imposes the conclusion that at least when the saturation occurs there are two ways of oxygen binding. Approximately 13% is weakly bound and is desorbed. The remaining quantity is changed because the calculated moment of dipole becomes 0.72 D, i.e. the bond strength increases. If the temperature returns to 77°K, the desorbed molecules are readsorbed, but unexpectedly the new layer shows a positive charge out of the surface, $\Delta V$ becomes + 0.10 V. This sign change is not easy to explain. We assume that the first stable adsorbed oxygen layer has a special behaviour. This layer having a negative charge is not yet saturated and may produce a donor-acceptor bond; the layer is acceptor and the readsorbed molecules become the donor which produces a positive charge at the surface. The moment of the dipole of the new bond is 0.08 D.

---

[26] F. C. Tompkins, R. V. Culver, *Adv. Catalysis*, **11**, 67 (1959).

[27] D. D. Eley, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).

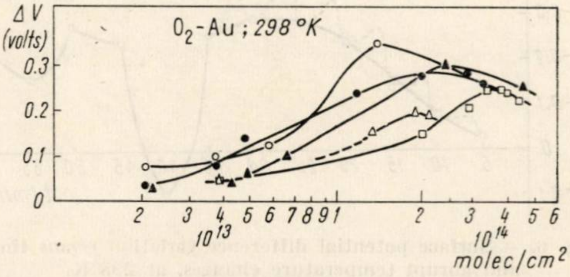


Fig. 5. — Surface potential difference variation *versus* number of adsorbed molecules on cm$^2$, at 298°K.

After a new heating the negative charge returns, accompanied by the desorption of the same number of molecules, but at a reduced value i.e. 0.4 V. The phenomenon repeats when cooling and heating again. If the desorbed molecules are evacuated the cooling produces only a small $\Delta V$ decrease, but not a positively charged layer.

*At 298°K.* In figure 5 it may be seen that only the qualitative dependence of $\Delta V$ on $n$ has the same aspect as at 77°K. There is no linear variation, the maximum in $\Delta V$ is only of − 0.26 V for $2.5 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$, a decrease to − 0.20 V following although $n$ reaches approx. $3.6 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$. The value $\Delta V_{\max}$ is only 30% from the value $\Delta V$ max at 77°K and $n_{\max}$ only 53% from the $n_{\max}$ at 77°K.

These two differences show either that the forces implied are of another nature, or that the adsorbed species are others than at 77°K. It is difficult to say that pure Van der Waals or ionic forces are active and we assume that at this temperature the oxygen is more probably atomically adsorbed. In this assumption the covering degree is 0.7 and the dipole moment 0.19 D. On account of the small $\Delta V$ value the adsorbed species appeared to be rather $O^-$ than $O^{--}$.

The variation of $\Delta V$ in time (fig. 6) is also different. For a gas dose introduced the $\Delta V$ value reaches immediately a high value and slowly decreases during about five minutes, until an equilibrium is reached. The closer the $\Delta V$ of $\Delta V_{\max}$ is, the slower is established the equilibrium. One can conclude that the first adsorbed species are not stable being allowed to desorb and only a small number (which gives $\Delta V_{\max} = -0.26$ V) remains. By cooling the system at 77°K a positive charged layer appears as previously described; $\Delta V$ becomes + 0.15 V and is accompanied by adsorption of $0.8 \times 10^{14}$ gas molecule on cm$^2$. As before, on cooling the layer being negatively charged, but less saturated than at 77°K, either a charge transfer or at least an electronic shell displacement of new adsorbed molecules, takes place. This must give higher values of the moment of dipole. Indeed 0.18 D is obtained. Returning to 298°K, the initial negative value $\Delta V = 0.26$ V is obtained. After pumping off, the cooling of the system gives only a 0.15 V decrease, but not a positive charge layer.

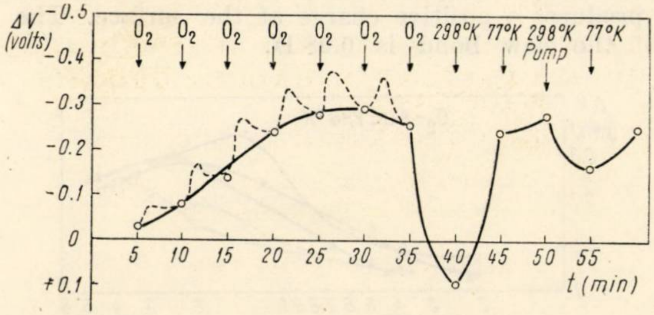


Fig. 6. — Surface potential difference variation *versus* time and abrupt temperature changes, at 298°K.

As a conclusion we can state that oxygen is adsorbed on gold surfaces at 77°K as well as at 298°K.

Unfortunately a quantitative treatment of surface potential variations with *n*, in time and at different temperatures, has not been achieved so far, so that the above results are rather qualitative indications about the interactions under consideration.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 381–385 (1968)

# ZUR STEREOCHEMIE DER CARBODIIMIDE UND DER KETENIMINE. II

## SCHÄTZUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE DER RACEMISIERUNG DURCH EINE HALBEMPIRISCHE METHODE

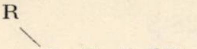
Z. SIMON, F. KEREK und G. OSTROGOVICH

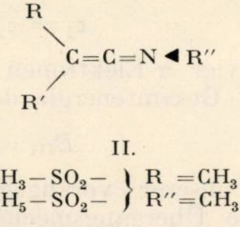
aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Timişoara, str. Bocşei 6

*Eingegangen am 22. Mai 1967*

Es wird ein „aktivierter Komplex" mit vier kolinearen Atomen (IV) vorausgesetzt, der durch den Hybridisierungswechsel $sp^2$-$sp$ eines Stickstoffatoms entstehen kann. Die Aktivierungsenergie der Racemisierung ($E_r^{\neq}$) besteht demnach aus der für diesen Hybridisierungswechsel notwendigen Energie und aus der bei der Konjugation der „n" Elektronen desselben Stickstoffatoms mit der anderen π Elektronenbindung freigegebenen Energie. Für den ersten energetischen Term wird der Wert 23 kcal/Mol verwendet, der bei den Azoderivaten experimentell festgestellt wurde; der zweite wurde hingegen durch die HMO-Methode auf $\cong 0.8\ \beta$ geschätzt. Auf diese Weise ergibt sich $E_r^{\neq} \leqslant 10$ kcal/Mol, was die Erklärung des Versagens der Antipodenindividualisierung bietet.

Wie durch unsere vorangegangene Arbeit [1] gezeigt wurde, haben die Carbodiimide eine unlineare Konfiguration (I); sie existieren demnach in Form zweier Enantiomeren. Die Tatsache, daß (außer in einem Sonderfall [1, 2]) die Isolierung dieser Antipoden noch nie gelungen ist, sowie die Beobachtung zweier durch besondere Struktur gekennzeichneter Ketenimine (II a; b) welche überraschend eine lineare Konfiguration haben, [3 4] kann anders nicht erklärt werden als nur durch eine genügend kleine Höhe des Energieberges, der im Wege der Interkonversion der beiden Enantiomere steht.


I.


II.

a) $R' = CH_3-SO_2-$ } $R = CH_3-SO_2-$
b) $R' = C_6H_5-SO_2-$ } $R'' = CH_3-$

---

[1] G. Ostrogovich und F. Kerek, *Studii şi Cercetări Chim.* (unter Druck).

[2] K. Schlögl und H. Mechtler, *Angew. Chem.*, **78**, 606 (1966).

[3] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **7**, 68 (1954).

[4] R. K. Bullough und P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **10**, 233 (1957).

Um diese Aktivierungsenergie zu schätzen, wendeten wir die HMO-Methode („Hückelsche Methode der Molekularorbitale"), sowie auch die Versuchsergebnisse für die *syn-anti*-Isomerisierung der Azoderivate (also eine halbempirische Methode) wie folgt an.

Es werden lediglich die $\pi$- und die unbeteiligten „n"-Elektronen in Betracht gezogen, unter Verwendung der folgenden Parameter [5]:

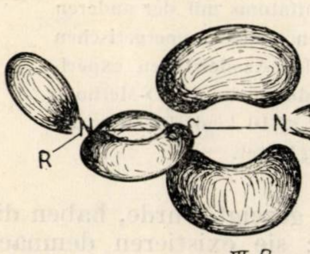
$$\alpha_N^\pi = \alpha + 0{,}5\,\beta\,;\quad \alpha_C = \alpha\,;\quad \beta_{CN} = \beta_{CC} = \beta\,;\quad \alpha_N^n = \alpha + 0{,}5\,\beta$$

Für Berechnungen, die den elektronischen Grundzustand betreffen, gibt die Fachliteratur unterschiedliche $\beta$-Werte innerhalb breiter Grenzen an.

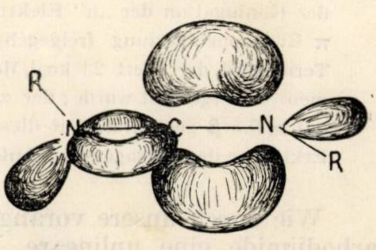
Der kleinste dieser Werte ($\beta = -16$ kcal/Mol) wird von Streitwieser für die Berechnung der Resonanzenergien empfohlen [5]; der größte Wert $\beta = -32{,}5$ kcal/Mol wurde für die Schätzung einiger (Aktivierungsenergien bei *cis-trans* Isomerisierungen von $\alpha$, $\beta$ disubstituierten Äthylenderivaten verwendet. [6]

Wir können nur diejenigen Schlußfolgerungen der Berechnung als real betrachten, welche für das Gesamtgebiet der für $\beta$ verwendeten Werte ($-16$ kcal/Mol — $-32$ kcal/Mol) gültig sind.

Indem wir für den Normalzustand des Moleküls die Struktur III R und III S voraussetzen



III R



III S

(wo die zwei Iminbindungen als identisch anzunehmen sind) erhalten wir für die Energie der Molekularorbitalen die folgenden Werte:

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_3 = \alpha - 0{,}78\,\beta$$
$$\varepsilon_n = \varepsilon_n = \alpha + 0{,}50\,\beta$$
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \alpha + 1{,}28\,\beta$$

Da wir vier $\pi$-Elektronen und vier „n"-Elektronen haben, ergibt sich für deren Gesamtenergie der Wert:

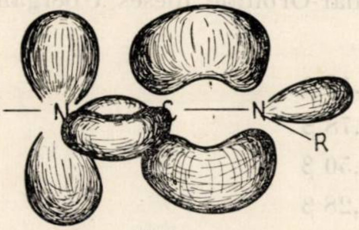
$$E_{III} = 8\alpha + 7{,}12\,\beta$$

Wie in unserer vorangegangenen Arbeit [1] gezeigt wurde, findet der bevorzugte Übergangsmechanismus von III in seinem Antipoden durch die planare Verschiebung des am Stickstoff gebundenen Substituenten R, über den „transition state" IVa mit einer linearen Konfiguration des R—N—C—N Systems statt. Diese Übergangskonfiguration entsteht aus dem Grundzustand durch den sp$^2$→ sp-Hybridisierungswechsel eines Stickstoffatoms (Formel IVa) und soll durch die Formel IVb dargestellt werden:

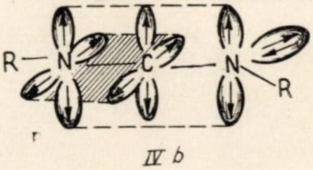
---

[5] A. Streitwieser, „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley, New York, 1961.

[6] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Z. physik. Chem.* (*Leipzig*) **221**, 29 (1962).



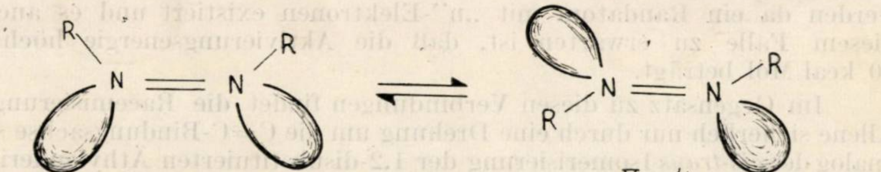
IV a



IV b

Unserer Meinung nach, besteht die Energie der Umwandlung in diesen Übergangszustand aus der für den Hybridisierungswechsel sp$^2$→ sp notwendigen (weiter mit „B" bezeichneten) Energie und aus der bei der Konjugation der rein „p" gewordenen „n"-Elektronen desselben Stickstoffatoms mit der zweiten $\pi$-Elektronenbindung freigegebenen Energie.

In einer früheren Arbeit[7] bezüglich der Isomerisierung der Azoderivate (V *syn* — V *anti*) wurde zugelassen, daß die Aktivierungsenergie gerade dieser Veränderung der sp$^2$ → sp-Hybridisierung eines Stickstoffatoms dient, weil es im Falle von Azoderivaten wahrscheinlich ist, daß der Konfigurationswechsel die Energie der $\pi$-Elektronen nicht verändert.



V syn V anti

Wahrlich ist die Aktivierungsenergie für die *syn-anti*-Isomerisierung der Azoderivate nur wenig von den R-Substituenten beeinflußt. Auf diese Weise kann die Energie B = 23 kcal/Mol[8] genommen werden.

Dieser experimentelle Wert ist, dem von Wheland und Chen[9] für das (zu jener Zeit hypothetische) Diimin, durch die MO-LCAO-Methode mit Überlappung B = 33 kcal/Mol erhaltenen, vorzuziehen, weil die durch solche angenäherte Methoden berechneten Werte nicht als sehr genau betrachtet werden können.

---

[7] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 21 (1966).

[8] Der Mittelwert der Aktivierungsenergie, die für sieben Azoderivate mit verschiedenen Substituenten experimentell bestimmt wurde, ist 23 ± 1,5 kcal/Mol. R. W. Le Fevre und I. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 944; **1953** 867.

[9] G. W. Wheland und R. S. K. Chen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 67 (1956).

Im Gegensatz zu den Azoderivaten und Iminen, kann beim aktivierten Komplex IVa der Carbodiimide und bei den ähnlichen Komplexen der Ketenimine eine Stabilisierung stattfinden. Diese erfolgt durch die Bildung einer $\pi$-Bindung zwischen dem 2p-Orbital (welches vorher ein $sp^2$ „n"-Orbital des N-Atoms war) und dem $\pi$-Orbital der anderen C-N-Bindung wie es aus der Formel IVb ersichtlich.

So werden die Energien der Molekular-Orbitale dieses Übergangszustandes IVb folgende Werte annehmen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_6 &= \alpha - 1{,}18\,\beta \\ \varepsilon_5 &= \alpha - 0{,}78\,\beta \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_3 &= \alpha + 0{,}50\,\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 1{,}28\,\beta \\ \varepsilon_1 &= \alpha + 1{,}68\,\beta \end{aligned}$$

Die Gesamtenergie: $E_{\mathrm{IVb}} = 8\,\alpha + 7{,}92\,\beta$

Aus den obigen Angaben erhält man für die Aktivierungsenergie:

$$E_r^{\neq} = \mathrm{B} + E_{\mathrm{IVb}} - E_{\mathrm{III}} = \mathrm{B} + 0{,}8\,\beta$$

Indem man die vorher angeführten Werte verwendet, wird die Aktivierungsenergie des Racemisierungsprozesses höchstens 10 kcal/Mol sein. Für eine „normale" Arrheniussche Aktionskonstante $A = 10^{13}$ $\sec^{-1}$ bei Raumtemperatur (300°K) wird demgemäß die Racemisierungszeit kürzer als $10^{-5}$ sec sein.

Im Falle der Ketenimine können analoge Betrachtungen gemacht werden da ein Randatom mit „n"-Elektronen existiert und es auch in diesem Falle zu erwarten ist, daß die Aktivierungsenergie höchstens 10 kcal/Mol beträgt.

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen findet die Racemisierung der Allene sicherlich nur durch eine Drehung um die C=C-Bindungsachse statt, analog der *cis-trans* Isomerisierung der 1,2-disubstituierten Äthylenderivate. Somit werden die entsprechenden Enantiomeren genügend stabil.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Ergebnisse der Berechnungen erlauben folgende Erklärung für die experimentellen Tatsachen bezüglich der Stereochemie der Carbodiimide und Ketenimine.

Die Versuche, die Enantiomerie der Carbodiimide auf dem Wege asymmetrischer Synthesen zu beweisen, scheiterten infolge des hohen Wertes der Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung, sogar bei Raumtemperatur.

Es kann aber zugelassen werden, daß im Falle der Verwirklichung einer intramolekularen oder andersartigen Stabilisierung der unlinearen Konfiguration (z.B. durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindung oder in einer anderen passenden Weise[1, 2]), auch das Erhalten der individuellen Antipode möglich ist, selbstverständlich nur wenn diese Stabilisierung die Aktivierungsenergie genügend vergrößert.

Andererseits scheint es auch möglich, insbesondere im Falle der Ketenimine, daß in Gegenwart einiger passender Substituenten, sogar die lineare Konfiguration, die dem Übergangszustand von Typ IVa eigen ist, genügend stabil wird, um als solche im kristallisierten Zustande zu existieren. Jedenfalls haben in diesem Zustand, wie bereits erwähnt, einige Ketenimine mit am Kohlenstoff gebundenen stark elektronanziehenden Gruppen (wie IIa, b) lineare Konfiguration.[3]

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 387–392 (1968)

# THE DEHYDROGENATION OF DIETHYLBENZENE

D. CISMARU and PETRUŢA MIU

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic
of Romania, Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received August 16, 1967*

Electrical conductivity variations were measured on an oxide mixture of $Fe_2O_3-Cr_2O_3-CuO-K_2O$ during the dehydrogenation of the diethylbenzene at temperatures ranging between 500–650°.

The electronic theory of chemisorption and catalysis especially developed by Dowden,[1] Hauffe,[2] Weisz[3] and Wolkenstein[4] shows that these reactions are accompanied by electronic exchanges between catalyst and adsorbate. These electronic exchanges necessarily lead to the increase or decrease of the electrical conductivity of the catalyst.

The measurement of the electrical conductivity yields information on the catalytic activity; attempts of this kind have already been made for certain semiconductor oxides.[5-14]

---

[1] D. A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 242.

[2] K. A. Hauffe, *Adv. Catalysis*, **7**, 213 (1952); **9**, 187 (1957).

[3] P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1483 (1952); **21**, 1531 (1953).

[4] Th. Wolkenstein, *Adv. Catalysis*, **9**, 807 (1957).

[5] K. Mateev and Borescov, *Problemy Kinetikii i Kataliza*, **8**, 165 (1955).

[6] I. Miasnikov and S. Pshezhetski, *Problemy Kinetikii i Kataliza*, **8**, 175 (1955).

[7] A. Bielanscki, J. Deren and J. Haber, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim., cl. III*, **3**, 223 (1955); **3**, 497 (1955); *Nature*, **179**, 668 (1957).

[8] I. F. Garcia de la Banda and I. Hernacz Marin, *Ann. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. Ser*, **53B**, 499(1957).

[9] R. A. Hudson, "Semiconductors", N. B. I. Hanay, New York, 1959, p. 543.

[10] A. Bielanscki, J. Deren, J. Haber and S. Mrawec, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim.*, **4**, 107 (1956); **5**, 197(1957).

[11] A. Bielanscki, J. Deren, J. Haber and I. Wilkovwa, *Bull. Acad. polon. Sci., cl. III Ser. Sci. chim. geolog. geog.*, **1959**, 7339.

[12] A. Bielanscki, J. Deren, J. Haber and J. Sloczynski, *Bull. Acad. polon. Sci., cl. III Ser. Sci. chim. geolog. geog.*, **1959**, 7333.

[13] P. B. Weisz, C. D. Prater and K. D. Rihenhouse, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2236 (1953).

[14] A. Bielanscki, J. Deren and J. Haber, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. geolog. geog.*, **7**, 345 (1959).

There are numerous works on diethylbenzene dehydrogenation,[15-22] and the kinetics of this dehydrogenation was especially studied by A. A. Balandin.[23-25]

The catalysts used for dehydrogenation of aromatic hydrocarbons and their alkyl-derivatives were mixtures of semiconductor oxides.

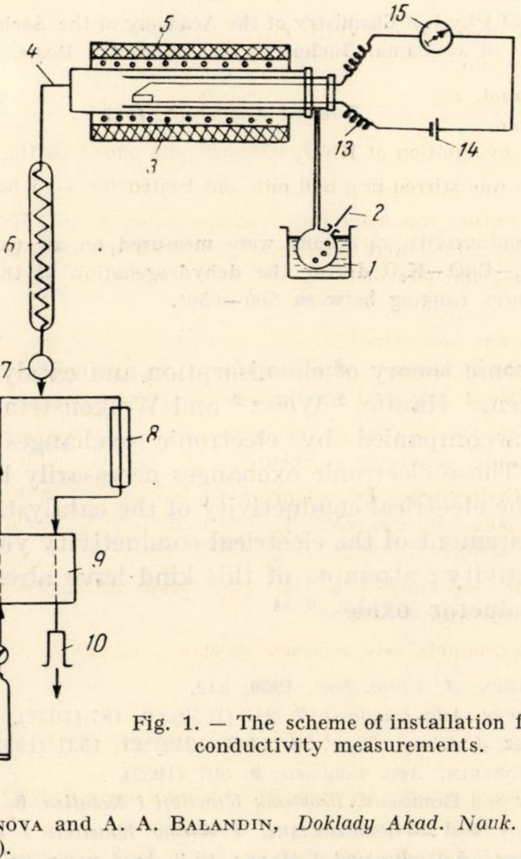


Fig. 1. — The scheme of installation for conductivity measurements.

---

[15] O. K. Bogdanova and A. A. Balandin, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **132**, 343 (1960); **138**, 596 (1961).

[16] B. B. Corson and G. A. Webb, Pat. S.U.A. 2614996, 1952; *Chem. Abstr.*, **47**, 799 (1955).

[17] R. H. Bonndy and R. F. Boyer, "Styrenits, Polymers, Copolymers and Derivates", L.N.T., 1952.

[18] H. Hopff and H. Ohlinger, *Chem. Ber.*, **76 B**, 1250 (1944); *Chem. Abstr.*, **39**, 283 (1945).

[19] A. A. Balandin and A. A. Shuikin, *Zhur. priklad. Khim.*, **32**, 2566 (1959).

[20] F. Mayfild and J. E. Shaw, Pat. S.U.A., 2831907; *Chem. Abstr*, **52**, 15577 (1958).

[21] G. D. Graves, Pat. S.U.A. 2036410, 1936; *Chem. Abstr.*, **30**, 3446 (1936).

[22] B. B. Corson and C. A. Webb, Brit. Pat. 632350, 1949; *Chem. Abstr.*, **44**, 3635, (1950).

[23] O. K. Bogdanova and A. A. Balandin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk*, **1963**, 2100.

[24] A. A. Balandin and I. P. Belomestnic, *Doklady. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **133**, 841 (1960).

[25] O. K. Bogdanova and A. A. Balandin, *Neftekhimia*, **2**, 467 (1962).

In this paper we aimed to measure the conductivity during the diethylbenzene dehydrogenation on an oxide mixture giving a favourable yield. Determination results can be correlated with kinetic data to explain the dehydrogenation mechanism.

## EXPERIMENTAL

The catalyst used was a mixture of :

75% $Fe_2O_3$ Reanal, *p.a.*
15% $Cr_2O_3$ Chemapol, *p.a.*
7% CuO Merck, *p.a.*
3% $K_2O$ obtained by ignition of $KNO_3$ "Merck" and added to the three oxides.

The mixture was stirred in a ball mill and heated for 4–5 hours at 700°.

The oxide mixture was made into rectangular pellets of 1.65/0.65/055 cm by pressing at 400 kgf/cm$^2$. The pellets were introduced into a special steatite device and clasped between two platinum foil electrodes 0.2 cm thick, platinum wires were welded to these electrodes.

The device was introduced in the reaction tube and the platinum conductors were connected, by means of screened wires, to the electrical conductivity measurement outfit — an ohmmeter "Orion" was used. The installation scheme is given in figure 1.

We have noted the catalyst by the symbol Ka. The temperature was measured with a Pt-PtRh thermocouple, connected at about 0.5 cm from the pellet.

We used diethylbenzene "Petrochim" which is a mixture of three isomers. The working temperatures were 500, 550, 600, 650°. The diethylbenzene was diluted with water in a proportion of 1 : 3 in weight.

This mixture was introduced into the evaporation glass at the flow rate of 0.3 ml/min and the temperature of 250°.

The reaction products were analysed by chromatography.

## RESULTS AND DISCUSSION

The catalyst used in the diethylbenzene dehydrogenation reaction is a mixture of some oxides having a semiconductor character as : $Fe_2O_3$ *n* semiconductor, $Cr_2O_3$ *p* semiconductor, CuO transition semiconductor.

$Fe_2O_3$ is a transition semiconductor at high temperatures, according to Wagner and Koch [26] in the same way as $Cr_2O_3$, according to Hauffe and Block. [27]

CuO is a transition semiconductor for a large range of temperatures.[28]

$K_2O$ is an ionic conductor oxide.[29]

The measurement of the catalyst electric conductivity was made in air and during the dehydrogenation reaction.

---

[26] C. Wagner and E. Koch, *Z. phys. Chem.*, **B32**, 439 (1936).

[27] K. Hauffe and J. Block, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **B 198**, 232 (1951).

[28] K. Hauffe and H. Grünwald, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **B198**, 248 (1951).

[29] P. W. Anderson, "Concepts in Solids", Ed. W. A. Benjamin, New York, p. 5.

### 1. *Electric conductivity of the Ka catalyst in hydrogen and air*

The electric conductivity $\sigma$ of a semiconductor varies with the temperature according to the Arrhenius equation : $\sigma = \sigma_0 \exp. T(-E/2\,kT)$ in which $E$ represents the activation energy and $k$ is Boltzman's constant.

The results of the conductivity measurement in air and hydrogen are given in figures 2 and 3 as log. $\sigma - 1/T$.

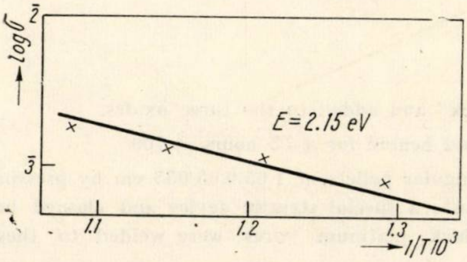


Fig. 2. — log $\sigma$ as function of temperature in air.

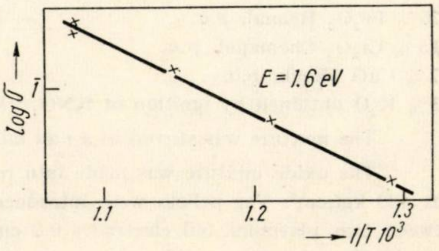


Fig. 3. — log $\sigma$ as function of temperature in hydrogen.

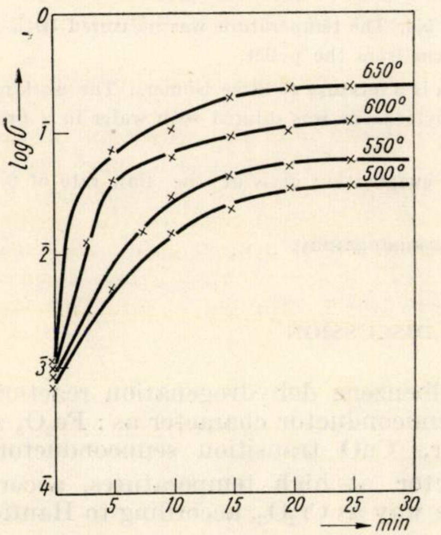


Fig. 4. — Change in log $\sigma$ at the catalyst with time in hydrogen atmosphere.

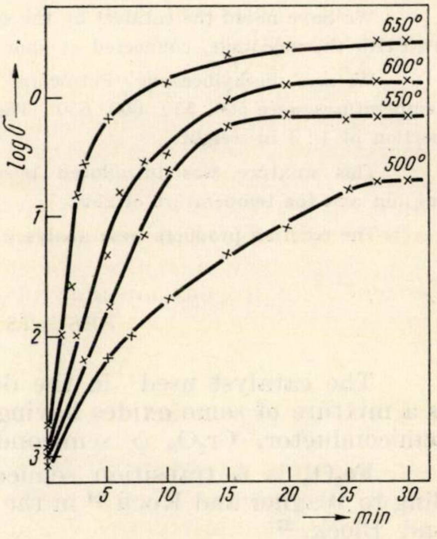


Fig. 5. — Change in log $\sigma$ of the catalyst in the course of dehydrogenation of DEB.

We deduced thus an activation energy $E = 2.15$ eV for air and $E = 1.6$ eV for hydrogen.

Figure 4 gives the electric conductivity variation versus time in hydrogen for the same temperatures as in diethylbenzene dehydrogenation. After 20 minutes the conductivity remains constant.

## 2. *Electric conductivity of the Ka catalyst during the diethylbenzene dehydrogenation*

Figure 5 gives the graphs of log. $\sigma$ variation with time during the diethylbenzene (DEB) dehydrogenation. After 20 minutes the value of conductivity remains constant for each isotherm.

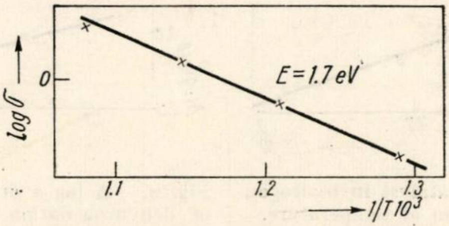


Fig. 6. — Log $\sigma$ as function of temperature in the course of dehydrogenation of DEB.

Figure 6 represents log. $\sigma$ variation with $1/T$; this variation gives the activation energy $E = 1.7$ eV.

According to the graphs 4 and 5 it results that the electroconductivity of Ka catalyst increases for a period of time and then remains constant.

The time period of increasing is so much the shorter as the temperature is the higher.

The inflexion point occurs at about the same time from the beginning of the reaction for the temperatures of 600° and 650°.

In the case of diethylbenzene for 550 and 500° the inflexion of isotherms occurs later than for the hydrogen. The existence of a short period of time to obtain a constant value of conductivity can be explained by admitting that the conductivity variation is related only to the surface pattern as in case of alcohol dehydrogenation on the other oxide catalysts.[5]

Electroconductivities are lower in hydrogen than during diethylbenzene dehydrogenation and higher than those obtained in air. This fact can be put into evidence by relation :

$$|\Delta\log\sigma| = |\log\sigma_i - \log\sigma_c|$$

where $\sigma_i$ is the conductivity at the time $t = 0$, $\sigma_c$ in hydrogen or during dehydrogenation when it remains constant.

Figure 7 gives the $\Delta$ log. $\sigma_H$ variation with $1/T$ and figure 8 log. $\sigma_{D.E.B.}$ variation during the diethylbenzene dehydrogenation with time.

By examining figures 7 and 8 it can be seen that $\Delta$ log. $\sigma$ decreases for the temperature range 500—650°.

The electroconductivity value of the catalyst increases between 500 and 650° in hydrogen atmosphere and during the dehydrogenation of diethylbenzene. The electroconductivity for hydrogen and diethylbenzene dehydrogenation is always higher than that determined in air, at the same temperatures.

The catalyst is like an $n$-semiconductor between 500 and 650°.

The highest yield is obtained between 600 and 650° during the dehydrogenation of diethylbenzene in the same conditions.

The activation energies obtained for the conductivity in hydrogen and during diethylbenzene dehydrogenation are approximately the same (1.6 and 1.7 eV) and smaller than those obtained in air (2.15 eV).

The same activation energies for electroconductivity seem to prove that adsorption and desorption of hydrogen play the prominent part.

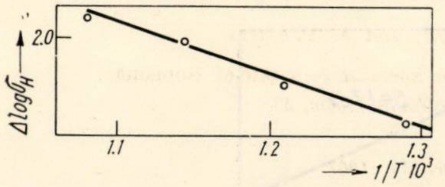


Fig. 7. — Δ log σ of catalyst in hydrogen atmosphere as function of temperature.

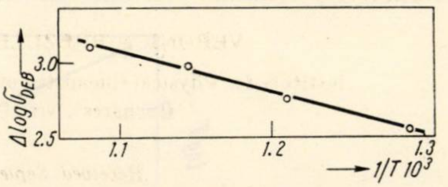


Fig. 8. — Δ log σ of catalyst in the course of dehydrogenation of DEB as function of temperature.

The electroconductivity for the diethylbenzene dehydrogenation is higher than that for hydrogen and this is probably due to the presence of steam.

From the data obtained one can deduce that the catalyst conductivity measurement during the dehydrogenation allows to obtain information on the quality of the catalyst for a maximum yield.

These data may be correlated with those deduced from kinetics to obtain an accurate explanation of the reaction mechanism.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 393–400 (1968)

# THE CALCULUS OF ELECTROSTATIC MATRIX ELEMENTS FOR THE $C_{2v}$ SYMMETRY

VERONICA BREZULEANU and A. IVANOV

Institute for Physical Chemistry of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received September 29, 1967*

Results of the calculus of the $\sum\limits_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$ operator matrix elements for coordination compounds $MX_4Y_2$ in the *cis* form are given.

In a previous paper[1] the elements of electrostatic matrix in the case of $D_4$ symmetry were calculated in order to study the coordination compounds of the $MX_4Y_2$ type.

By the same method the electrostatic matrix elements have been established also in the $C_{2v}$ symmetry, to which the compounds $MX_4Y_2$ in the *cis* form belong.

The wave functions corresponding to $d$ states are classified in $C_{2v}$ symmetry according to table 1.

The notations and the symbols are those used in our first paper.[1] In table 2 are given the possible configurations in the case considered, classified according to irreducible representations of the $C_{2v}$ group.

The wave function corresponding to these configurations are given in table 3.

The calculated results are given in tables 4, 5, 6 and 7.

*Table 1*

**The classification of the $d$ orbitals according to the representations of the $C_{2v}$ group**

| Representations | Basis functions |
|---|---|
| $A_1$ | $a_1 = z^2 = \|20>$ |
| | $a'_1 = x^2 - y^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\|22> + \|2-2>)$ |
| $A_2$ | $a_2 = xy = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\|22> - \|2-2>)$ |
| $B_1$ | $b_1 = yz = \frac{i}{\sqrt{2}}(\|21> + \|2-1>)$ |
| $B_2$ | $b = xz = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\|21> - \|2-1>)$ |

---

[1] VERONICA BREZULEANU and A. IVANOV, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 163 (1968).

*Table 2*

**The classification of the $d^n$ configurations according to the representations of the $C_{2v}$ group**

| Configuration | Representation | | | | Spin |
|---|---|---|---|---|---|
| | $A_1$ | $A_2$ | $B_1$ | $B_2$ | |
| $a_1^2$, $a'^2_1$, $a_2^2$, $b_1^2$, $b_2^2$, $a_1a'_1$ | 1 | | | | Singlet |
| $a_1$ $a'_1$ | 1 | | | | Triplet |
| $a_1a_2$, $a'_1a_2$, $b_1b_2$ | | 1<br>1 | | | Singlet<br>Triplet |
| $a_1b_1$, $a'_1b_1$, $a_2b_2$ | | | 1<br>1 | | Singlet<br>Triplet |
| $a_1b_2$, $a'_1b_2$, $a_2b_1$ | | | | 1<br>1 | Singlet<br>Triplet |
| $a_2b_1b_2$ | 1<br>1 | | | | Doublet<br>Quadruplet |
| $a_1b_1b_2$, $a'_1b_1b_2$,<br>$a_1a'_1a_2$ | | 1<br>1 | | | Doublet<br>Quadruplet |
| $a_1a_2b_2$, $a'_1a_2b_2$,<br>$a_1a'_1b_1$ | | | 1<br>1 | | Doublet<br>Quadruplet |
| $a_1a_2b_1$,$a'_1a_2b_1$,<br>$a_1a'_1b_2$ | | | | 1<br>1 | Doublet<br>Quadruplet |
| $a_1a'_1a_2b_1$ | | | | 1<br>1<br>1 | Singlet<br>Triplet<br>Quintet |
| $a_1a'_1a_2b_2$ | | | 1<br>1<br>1 | | Singlet<br>Triplet<br>Quintet |
| $a_1a'_1b_1b_2$ | | 1<br>1<br>1 | | | Singlet<br>Triplet<br>Quintet |
| $a'_1a_2b_1b_2$,<br>$a_1a_2b_1b_2$ | 1<br>1<br>1 | | | | Singlet<br>Triplet<br>Quintet |
| $a_1a'_1a_2b_1b_2$ | 1<br>1<br>1 | | | | Doublet<br>Quartet<br>Sextet |

*Table 3*

**The waves functions for the $d^n$ configurations**

| Configuration | Term | Functions |
|---|---|---|
| $a_1^2$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\,\overset{-}{(z^2)}$ |
| $a'^2_1$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(x^2-y^2)}$ |
| $a_2^2$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(xy)}$ |
| $b_1^2$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(yz)}$ |
| $b_2^2$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(xz)}\overset{-}{(xz)}$ |
| $a_1a'_1$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{-}{(x^2-y^2)}$ |
| | $^3A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}$ |
| $a_1a_2$ | $^1A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}$ |
| $a'_1a_2$ | $^1A_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xy)}$ |
| | $^3A_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}$ |
| $b_1b_2$ | $^1A_2$ | $\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^3A_2$ | $\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1b_1$ | $^1B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a'_1b_1$ | $^1B_1$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_2b_2$ | $^1B_1$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1b_2$ | $^1B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a'_1b_2$ | $^1B_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_2b_1$ | $^1B_2$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}$ |

Table 3

(continued)

| Configuration | Term | Function |
|---|---|---|
| $a_2b_1b_2$ | $^2A_1$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4A_1$ | $\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1'b_1b_2$ | $^2A_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4A_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1a'_1a_2$ | $^2A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xy)}$ |
| | $^4A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}$ |
| $a_1a_2b_2$ | $^2B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1b_1b_2$ | $^2A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1'a_2b_2$ | $^2B_1$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4B_1$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1a_1'b_1$ | $^2B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^4B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_1a_2b_1$ | $^2B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^4B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a'_1a_2b_1$ | $^2B_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^4B_2$ | $\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_1a_1'b_2$ | $^2B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^4B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1a'_1a_2b_1$ | $^1B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xy)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^3B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}$ |
| | $^5B_2$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}$ |
| $a_1a_1'a_2b_2$ | $^1B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{-}{(xy)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^3B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(xz)}$ |
| | $^5B_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(x^2-y^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(xz)}$ |

*Table 3*

*(continued)*

| Configuration | Term | Function |
|---|---|---|
| $a_1a'_1b_1b_2$ | $^1A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{-}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^3A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^5A_2$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a'_1a_2b_1b_2$ | $^1A_1$ | $(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^3A_1$ | $(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^5A_1$ | $(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1a_2b_1b_2$ | $^1A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^3A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^5A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |
| $a_1a'_1a_2b_1b_2$ | $^2A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{-}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^4A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{-}{(xz)}$ |
|  | $^6A_1$ | $\overset{+}{(z^2)}(x^2 \overset{+}{-} y^2)\overset{+}{(xy)}\overset{+}{(yz)}\overset{+}{(xz)}$ |

*Table 4*

**The $F(A, B, C)$ functions for $d^2$**

| $^1A_1$ | $a_1^2$ | $a'^2_1$ | $a_2^2$ | $b_1^2$ | $b_2^2$ | $a_1a_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a^2_1$ | $A+4B+3C$ | $4B + C$ | $B + C$ | $B + C$ | $4B + C$ | 0 |
| $a'^2_1$ | $4B + C$ | $A+4B+3C$ | $3B + C$ | $3B + C$ | $C$ | 0 |
| $a^2_2$ | $B + C$ | $3B + C$ | $A+4B+3C$ | $3B + C$ | $3B + C$ | 0 |
| $b^2_1$ | $B + C$ | $3B + C$ | $3B + C$ | $A+4B+3C$ | $3B + C$ | $-\sqrt{3}B$ |
| $b^2_2$ | $4B + C$ | $C$ | $3B + C$ | $3B + C$ | $A+4B+3C$ | $\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1$ | 0 | 0 | 0 | $-\sqrt{3}B$ | $\sqrt{3}B$ | $A-4B+C$ |

| $^1A_2$ | $a_1a_2$ | $a'_1a_2$ | $b_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2$ | $A+ 2B + C$ | 0 | $-\sqrt{3}B$ |
| $a'_1a_2$ | 0 | $A - 2B + C$ | $+3B$ |
| $b_1b_2$ | $-\sqrt{3}B$ | $+3B$ | $A - 2B + C$ |

$3A_1(a_1a'_1) = A - 8B$

Table 4

(continued)

| $^1B_1$ | $a_1b_1$ | $a'_1b_1$ | $a_2b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1$ | $A + 2B + C$ | $-2\sqrt{3}B$ | $\sqrt{3}B$ |
| $a'_1b_1$ | $-2\sqrt{3}B$ | $A - 2B + C$ | $0$ |
| $a_2b_2$ | $\sqrt{3}B$ | $0$ | $A - 2B + C$ |

| $^1B_2$ | $a_1b_2$ | $a'_1b_2$ | $a_2b_1$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_2$ | $A - 4B + C$ | $-2\sqrt{3}B$ | $-2\sqrt{3}B$ |
| $a'_1b_2$ | $-2\sqrt{3}B$ | $A + 4B + C$ | $0$ |
| $a_2b_1$ | $-2\sqrt{3}B$ | $0$ | $A - 2B + C$ |

| $^3A_2$ | $a_1a_2$ | $a'_1a_2$ | $b_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2$ | $A - 8B$ | $0$ | $0$ |
| $a'_1a_2$ | $0$ | $A + 4B$ | $6B$ |
| $b_1b_2$ | $0$ | $6B$ | $A - 5B$ |

| $^3B_1$ | $a_1b_1$ | $a'_1b_1$ | $a_2b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1$ | $A - B$ | $-\sqrt{3}B$ | $\sqrt{3}B$ |
| $a'_1b_1$ | $-\sqrt{3}B$ | $A - 5B$ | $0$ |
| $a_2b_2$ | $\sqrt{3}B$ | $0$ | $A - 5B$ |

| $^3B_2$ | $a_1b_2$ | $a'_1b_2$ | $a_2b_1$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_2$ | $A + B$ | $-\sqrt{3}B$ | $-\sqrt{3}B$ |
| $a'_1b_2$ | $-\sqrt{3}B$ | $A - 5B$ | $0$ |
| $a_2b_1$ | $-\sqrt{3}B$ | $0$ | $A - 5B$ |

Table 5

**The $F(A, B, C)$ functions for $d^3$**

| $^2B_2$ | $a_1a_2b_1$ | $a'_1a_2b_1$ | $a_1a'_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2b_1$ | $3A - 8B + 2C$ | $-2\sqrt{3}B$ | $0$ |
| $a'_1a_2b_1$ | $-2\sqrt{3}B$ | $3A + 2C$ | $2\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1b_2$ | $0$ | $2\sqrt{3}B$ | $3A - 8B + 2C$ |

*Table 5*

*(continued)*

| $^2B_1$ | $a_1a_2b_2$ | $a'_1a_2b_2$ | $a_1a'_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2b_2$ | $3A - 14B + 2C$ | $-2\sqrt{3}B$ | $0$ |
| $a'_1a_2b_2$ | $-2\sqrt{3}B$ | $3A + 6B + 2C$ | $-\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1b_1$ | $0$ | $-\sqrt{3}B$ | $3A - 8B + 2C$ |

$^2A_1$ $(a_2b_1b_2) = 3A - 9B + 2C$

| $^2A_2$ | $a_1b_1b_2$ | $a'_1b_1b_2$ | $a_1a'_1a_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1b_2$ | $3A - 5B + 2C$ | $-3\sqrt{3}B$ | $3B$ |
| $a'_1b_1b_2$ | $-3\sqrt{3}B$ | $3A - 3B + 2C$ | $-\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1a_2$ | $3B$ | $-\sqrt{3}B$ | $3A - 8B + 2C$ |

| $^4B_2$ | $a_1a_2b_1$ | $a'a_2b_1$ | $a_1a'_1b_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2b_1$ | $3A - 12B$ | $-\sqrt{3}B$ | $0$ |
| $a'_1a_2b_1$ | $-\sqrt{3}B$ | $3A - 6B$ | $\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1b_2$ | $0$ | $\sqrt{3}B$ | $3A - 12B$ |

| $^4B_1$ | $a_1a_2b_1$ | $a'_1a_2b_2$ | $a_1a'_1b_1$ |
|---|---|---|---|
| $a_1a_2b_1$ | $3A - 12B$ | $0$ | $0$ |
| $a'_1a_2b_2$ | $0$ | $3A - 6B$ | $-\sqrt{3}B$ |
| $a_1a'_1b_1$ | $0$ | $-\sqrt{3}B$ | $3A - 12B$ |

| $^4A_2$ | $a_1b_1b_2$ | $a'_1b_1b_2$ | $a_1a'_1a_2$ |
|---|---|---|---|
| $a_1b_1b_2$ | $3A - 3B$ | $-2\sqrt{3}B$ | $6B$ |
| $a'_1b_1b_2$ | $-2\sqrt{3}B$ | $3A - 15B$ | $0$ |
| $a_1a'_1a_2$ | $6B$ | $0$ | $3A - 12B$ |

$^4A_1(a_2b_1b_2) = 3A - 15B$

*Table 6*

**The $F(A, B, C)$ functions for $d^4$**

$^1B_2$ $(a_1a'_1a_2b_1) = 6A - 13B + 4C$

$^1B_1(a_1a'_1a_2b_2) = 6A - 13B + 4C$

$^1A_2$ $(a_1a'_1b_1b_2) = 6A - 13B + 4C$

Table 6

*(continued)*

| $^1A_1$ | $a'_1a_2b_1b_2$ | $a_1a_2b_1b_2$ |
|---|---|---|
| $a'_1a_2b_1b_2$ | $6A - 3B + 4C$ | $-4\sqrt{3}B$ |
| $a_1a_2b_1b_2$ | $-4\sqrt{3}B$ | $6A - 19B + 4C$ |

$^3B_2\ (a_1a'_1a_2b_1) = 6A - 14B + 3C$

$^3B_1\ (a_1a'_1a_2b_2) = 6A - 14B + 3C$

$^3A_2\ (a_1a'_1b_1b_2) = 6A - 14B + 3C$

| $^3A_1$ | $a'_1a_2b_1b_2$ | $a_1a_2b_1b_2$ |
|---|---|---|
| $a'_1a_2b_1b_2$ | $6A - 6B + 3C$ | $-3\sqrt{3}B$ |
| $a_1a_2b_1b_2$ | $-3\sqrt{3}B$ | $6A - 20B + 3C$ |

$^5B_2\ (a_1a'_1a_2b_1) = 6A - 21B$

$^5B_1\ (a_1a'_1a_2b_2) = 6A - 21B$

$^5A_2(a_1a'_1b_1b_2) = 6A - 21B$

| $^5A_1$ | $a'_1a_2b_1b_2$ | $a_1a_2b_1b_2$ |
|---|---|---|
| $a'_1a_2b_1b_2$ | $6A - 21B$ | $-2\sqrt{3}B$ |
| $a_1a_2b_1b_2$ | $-2\sqrt{3}B$ | $6A - 21B$ |

Table 7

**The $F(A, B, C)$ functions for $d^5$**

$^2A_1\ (a_1a'_1a_2b_1b_2) = 10A - 21B + 6C$

$^4A_1\ (a_1a'_1a_2b_1b_2) = 10A - 25B + 4C$

$^6A_1\ (a_1a'_1a_2b_1b_2) = 10A - 35B$

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 401–407 (1968)

# ON THE THERMAL BEHAVIOUR OF METHANOL SOLUTIONS OF NEUTRON IRRADIATED CHROMIUM (III) ACETYLACETONATE

I. GĂINAR and A. PONTA
Institute for Atomic Physics, Bucharest, P.O. Box 35

*Received July 28, 1967*

The thermal behaviour of methanol solutions of the reactor-irradiated chromium (III) acetylacetonate and $^{51}Cr^{3+}$ ions-chromium (III) acetylacetonate isotope exchange were investigated. A transfer of $^{51}Cr$-radioactivity to acetylacetonate species was noticed. The transfer isotherms exhibited an initial period of induction followed by a fast transfer stage approaching pseudo-plateaus dependent on temperature. A kinetic analysis of the transfer isotherms was carried out and the transfer activation energy was then calculated. The comparison of the transfer and $^{51}Cr^{3+}$-ions-chromium (III) acetylacetonate exchange isotherms revealed some common features suggesting an important contribution of the isotope exchange processes to the transfer of $^{51}Cr$-radioactivity to acetylacetonate species.

Relatively few Szilard-Chalmers studies have been dedicated to solid acetylacetonate complexes. Shankar *et al.*[1-4] used Co (III) acetylacetonate complex for testing some of the current theoretical models for recoil reactions in solid systems. Machado *et al.*[5] studied the influence of defects introduced by gamma-irradiation and/or thermal treatment on the annealing reactions of $^{60}Co$ and $^{51}Cr$ recoil fragments in the tris-acetylacetone cobalt (III) and chromium (III) complexes. As far as the $Cr^{51}$ species present in the methanol solution of the reactor irradiated chromium (III) acetylacetonate are concerned, only two fractions, an ionic one and a complex one were isolated. Recently Vargas *et al.*[6] reported on the identification of three $^{51}Cr$ recoil species in the solution of the neutron irradiated chromium (III) acetylacetonate.

In the present paper the results on the thermal behavior of the various $^{51}Cr$ — species present in a methanol solution of the reactor irradiated

---

[1] J. Shankar, K. S. Venkateswarlu and A. Nath, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 309.

[2] J. Shankar, K. S. Venkateswarlu and M. Lal, *Ibid.*, p. 417.

[3] A. Nath, *Ibid.*, p. 335.

[4] J. Shankar, M. Lal, and K. S. Venkateswarlu, "Report of Symposium on Nuclear and Radiation Chemistry", The Indian Chem. Society, 1960.

[5] J. C. Machado, R. M. Machado and J. I. Vargas, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, IAEA, Vienna, 1965, p. 195.

[6] J. I. Vargas and R. M. Machado, "Hot Atom Chemistry Symposium", Purdue University, 1966.

chromium (III) acetylacetonate are reported. It was supposed that such a study could provide us with some indications concerning the nature of the $^{51}$Cr species present in a methanol solution of the neutron irradiated chromium (III) acetylacetonate as well as their contributions to the $^{51}$Cr radioactivity transfer to the parent species.

On the basis of the results obtained for the solution one has hoped to get some ideas concerning the possibility and the importance of the isotope exchange processes, between the recoil and parent species, during the thermal annealing of solid chromium (III) acetylacetonate.

## EXPERIMENTAL

### *Materials*

Chromium (III) acetylacetonate was prepared as described by Fernelius and Blanch.[7] P. A. reagents were used in all preparations. The obtained compound was purified of the ionic chromium traces by water washing of its benzene solution at pH 2.0[5]. Finally the compound was twice recrystallised from benzene solution, filtered and vacuum dried.

$^{51}CrCl_3$ was obtained by the disolution of the reactor irradiated chromium in hydrochloric acid. The obtained solution was then checked for the dimer and polymer chromium species by adsorption on a Amberlite IR-120 ($H^+$) column, elution with 4M $HClO_4$, then 6M HCl and finally 11.5 M HCl.[8] No chromium dimers and polymers were detected. 1 ml of $^{51}CrCl_3$ solution was finally diluted to 1,000 ml with absolute methanol. The obtained solution was used for carrying out the isotope exchange experiments.

### *Irradiations*

Chromium acetylacetonate samples were irradiated for 2 hours in a thermal column of the I.F.A.-reactor. The thermal neutron flux was 2.3 $10^{11}$ n/cm$^2$. s. the fast neutron flux 7.4 $10^9$ n/cm$^2$.s., the gamma dose rate 2.5 $10^5$ rad./h and the temperature 30–35°.

### *Analytical procedure*

Transfer experiments : 10 mg of the reactor irradiated chromium acetylacetonate were weighed in glass ampoules and 2 ml of methanol were then added. The ampoules were sealed off and then heated in a thermostatically controlled oven.

After certain periods of heating the ampoules were withdrawn, quickly chilled and 2 ml of 0.02 N HCl added. The solution was adsorbed on a Amberlite IR-120 ($H^+$) column ($100 \times \times 5$ mm.) at a rate of 0.5 ml/min and the column was then washed out with a 1 : 1 mixture of methanol and 0.02 N HCl. After that chromium (III) was eluted with 4 M $HClO_4$ and the dimer and polymer species if present, with 6 M HCl and 11.5 M HCl respectively.[8] The radioactivity of the different fractions was counted with a Na I (Tl) crystal scintillation unit.

### *Isotope exchange experiments*

10 mg of chromium (III) acetylacetonate were weighed in glass ampoules and 2 ml of $^{51}CrCl_3$ methanol solution added. The thermal treatment, analytical procedure and radioactivity counting were done as described above for the transfer experiments.

---

[7] C. W. Fernelius and J. Blanch, "Inorganic Syntheses", vol. 5, (T. Moeller Ed.) McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1957, p. 130.

[8] P. Gütlich and G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **5**, 70 (1966).

## RESULTS

The value of the initial retention ($^{51}$Cr-percentage in the methanol filtrate) of the neutron irradiated chromium acetylacetonate was 32.1 ± 1.3%. It proved to be very sensitive to heating, a transfer of the radioactivity being noticed even at a temperature as low as 60°.

The transfer isotherms obtained at 60°, 75°, 85°, 95° and 105° are shown in figure 1.

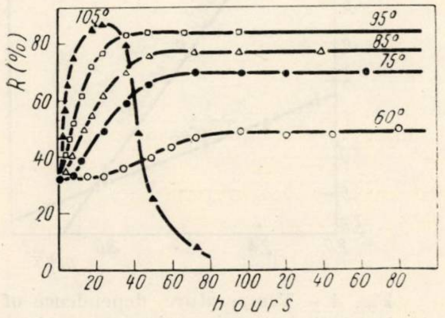


Fig. 1 — Isothermal transfer in methanol solutions of the reactor irradiated chromium (III) acetylacetonate.

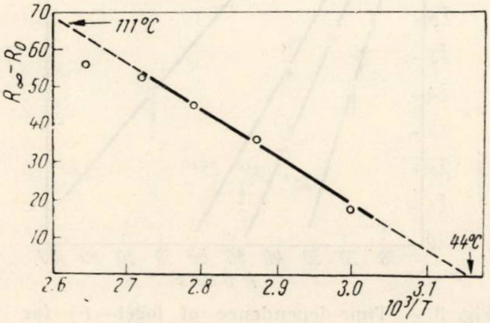


Fig. 2 — Temperature dependence of the transfer pseudo-plateaus.

One can notice an initial period of induction followed by a fast transfer stage and a pseudo-plateau. Surprisingly, the pseudo-plateaus are temperature dependent as in the case of the thermal annealing of the solid chromium acetylacetonate.

The induction period of the transfer is temperature dependent, decreasing when the transfer temperature increases. At temperatures greater than 95°, maxima appeared on the transfer isotherms, indicating the presence of a process competing with the transfer process and proceeding at an appreciable rate at these temperatures.

A change of colour towards green, of the heated solutions was also noticed but after cooling, the solutions got their initial colour. After longer periods of heating at these temperatures, the change of colour towards green persisted even after cooling.

A thermal decomposition at these temperatures and/or some change in the inner sphere of the complex may be suspected. As a result of this competing process a complete transfer cannot be accomplished. The temperature for a 100% transfer could be estimated by extrapolating the curve representing the dependence of the pseudo-plateau values ($R_\infty$) on the temperature (fig. 2)

For the interval 60—95° a linear dependence can be noticed as in the case of the thermal annealing of the solid chromium acetylacetonate. A value of approximately 111° could be estimated for a 100% transfer.

The kinetics of the fast transfer stage seems to obey a first order law. The plots of log $(1-F)$ against the time where $F$, the transfer fraction, is defined as $\dfrac{R_t - R_0}{R_\infty - R_0}$ seems to be linear (fig 3).

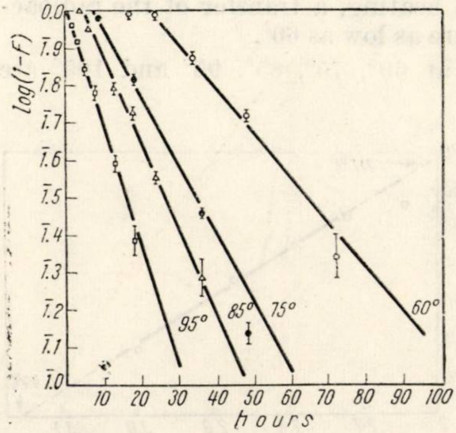


Fig. 3 — Time-dependence of log$(1-F)$ for transfer.

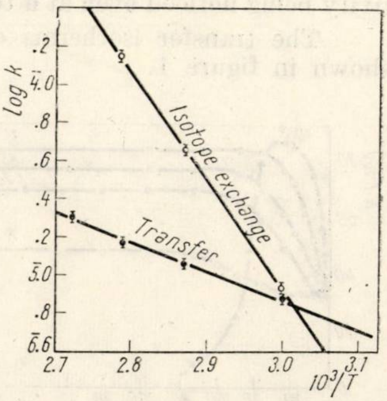


Fig. 4 — Temperature dependence of the transfer and exchange constant rates.

From these plots the values listed in table 1 were calculated for the constant rates of the transfer.

*Table 1*

**Transfer and exchange constant rates at different temperatures**

| Temperature (°C) | k $(\mathrm{sec}^{-1})$ | |
|---|---|---|
| | Transfer | Exchange |
| 60 | $7.67 \times 10^{-6}$ | |
| 75 | $1.15 \times 10^{-5}$ | $8.73 \times 10^{-6}$ |
| 85 | $1.49 \times 10^{-5}$ | $4.50 \times 10^{-5}$ |
| 95 | $2.04 \times 10^{-5}$ | $1.42 \times 10^{-4}$ |

A value of 7.5 kcal/mol was then calculated from the plot of these constant rate values against the reciprocal values of the temperature (fig. 4).

*Isotope exchange*

In the methanol solution of the reactor irradiated chromium acetylacetonate the electrophoresis and ion exchange methods were able to isolate only two species i.e. acetylacetonate and chromium (III) ions. More recently by using the thin layer chromatography Vargas *et al.*[6] were able to isolate three species, the new one being probably an acetylacetone deficient species. But it seems that the most part of chromium-51 is in the form of chromium (III) ions. Therefore it seems interesting to look for the role of chromium (III) ions in the transfer process of $^{51}$Cr-radioactivity to the parent species. To this purpose $^{51}Cr^{3+}$ — chromium (III) acetylacetonate isotope exchange was investigated. The results obtained are shown in figure 5.

An examination of the isotope exchange isotherms reveals some features similar to those of the transfer isotherms, i.e. an initial period of induction of approximately equal length to that of the transfer curves followed by a fast exchange stage approaching an equilibrium value. Unlike the temperature dependent plateaus of the transfer curves, the plateaus of the isotope exchange isotherms are independent of temperature.

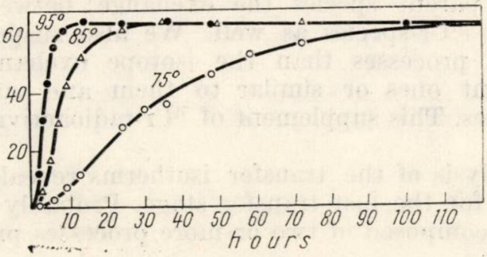


Fig. 5 — Isotope exchange isotherms.

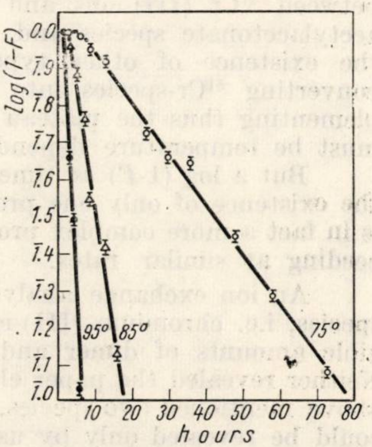


Fig. 6 — Time-dependence of log $(1-F)$ for isotope exchange.

The plots of log $(1-F)$ *vs* time where $F$ is the exchange fraction defined as $F = \frac{R_t}{R_\infty}$ give straight lines (figure 6) from which the values of the constant rates listed in table 1 were estimated.

Due to the fact that in the transfer experiments the nature and the amount of the recoil species are not known, obviously the values of the transfer and exchange constant rates can not be compared. But their activation energy values can be compared and are 7.5 kcal/mole and 36.3 kcal/mole for the transfer and exchange respectively i.e. clearly different.

## DISCUSSIONS

The results obtained prove that $^{51}Cr$ species present in a methanol solution of the reactor irradiated chromium (III) acetylacetonate take part in different transfer processes of $^{51}Cr$- radioactivity to the parent species. The comparison of this transfer process with the $^{51}Cr$ (III) ion-chromium acetylacetonate exchange process in methanol shows some common features i.e. initial periods of induction of approximately equal lengths and subsequent fast stages approaching the corresponding equilibrium values. This fact suggests that the transfer of $^{51}Cr$ (III) ions to acetylacetonate species plays an important part in the overall transfer process, determining its general feature. But besides the above mentioned common features one also notices some features differentiating the two processes. Thus, temperature dependent plateaus are noticed in the case of transfer isotherms but temperature independent ones are noticed in the case of the exchange isotherms. The activation energy values are also clearly different i.e. 7.5 kcal/mole and 36.3 kcal/mole for the transfer and exchange respectively. This suggests that the transfer process in methanol solutions is more complex, probably involving besides the exchange between $^{51}$Cr (III)-ions and the parent species the exchange between acetylacetonate species and other $^{51}$Cr-species as well. We also suspect the existence of other types of processes than the isotope exchange converting $^{51}$Cr-species into parent ones or similar to them and supplementing thus the plateau values. This supplement of $^{51}$Cr-radioactivity must be temperature dependent.

But a log (1-*F*) *vs* time analysis of the transfer isotherms revealed the existence of only one process for the fast transfer stage. Probably it is in fact a more complex process composed of two or more processes proceeding at similar rates.

An ion exchange analysis also revealed the existence of only two species, i.e. chromium (III)-ions and acetylacetonate species. Only negligible amounts of dimer and polymer chromium species were detected. Neither revealed the paper electrophoresis the existence of more than the above mentioned two species. The existence of more than two $^{51}$Cr-species could be revealed only by using the absorption on an $Al_2O_3$ column. In a benzene solution of the reactor irradiated chromium acetylacetonate could thus be detected : 1) a species eluted by benzene and identified as the parent species, 2) an unknown species eluted by methanol of pH = 9 and 3) a species eluted by diluted hydrochloric acid and identified as $Cr^3 \pm$ ions.

The species eluted by methanol migrated towards cathode during electrophoresis and seems to be an acetylacetone deficient species positively charged. A similar acetylacetone deficient species was also noticed by Vargas *et al.*[6] when using a thin layer chromatography technique.

The unusual presence of a period of induction on the isotope exchange isotherms might suggest the conversion of the non-exchanging chromium ions into chromium species exchangeable with the acetylacetonate ones. But such a phenomenon also noticed by Harnikar *et al.*[9] in the case of $I^- - IO_3^-$ exchange deserves more detailed studies.

The obtained results in the methanol solutions of the reactor irradiated chromium acetylacetonate prove that $^{51}$Cr-species take part in exchange reactions with the acetylacetonate species. Obviously the $^{51}$Cr-species present in a methanol solution are different than those into which stabilise $^{51}$Cr-recoils in the neutron irradiated chromium acetylacetonate crystals due to the interaction with the solvent. But an examination of the transfer isotherms in methanol solution and the annealing isotherms of the neutron irradiated crystals reveals some common features such as a similar overall shape and the temperature dependent plateaus. No induction periods have been noticed on the isothermal annealing curves.

Whether the isotope exchange processes play a part in the isothermal annealing of the reactor irradiated chromium (III) acetylacetonate crystals it is hazardously to say at this stage. However evidence for such processes was recently reported in some $^{60}Co^{2+}$ — doped cobalt (III) complexes[10] and in $^{51}Cr^{3+}$ — doped chromium (III) acetylacetonate crystals.[11] For getting a clearer idea on the role of the isotope exchange processes during the isothermal annealing of the reactor irradiated metal complexes further studies are needed.

---

[9] H. I. Harnikar and V. G. Dedgaokar, "Nuclear and Radiation Chemistry Symposium", Waltair, 1966, p. 262.

---

[10] A. Nath, S. Khorana, P. K. Mathur and S. Sarup, *AEET*-216, 1965; *Indian J. Chem.*, **4**, 51, 1966.

[11] I. Găinar, *Rev. Roumaine Phys.*, **11**, 539 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 409–420 (1968)

# UNSTEADY CONVECTIVE MASS TRANSFER

E. RUCKENSTEIN *)
Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Polizu, 1

*Received July 25, 1967*

A similarity variable $y/\delta\ (x, t)$ is suggested which enables the reduction of the convective diffusion equation of the form

$$\frac{\partial c}{\partial t} + f_1(x, t)\frac{\partial c}{\partial x} + f_2(x, t)\, y\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

to an ordinary equation for the concentration and to a first order differential equation for $\delta$. Such a diffusion equation describes the mass transfer in the vicinity of a fixed or moving fluid interface, for steady or unsteady laminar motions and for turbulent motions, if the tangential velocity component is practically independent of $y$ and if the depth of penetration by diffusion is sufficiently small. The following examples are dealt with: mass transfer outside a drop for potential flow; mass transfer from an oscillating drop; turbulent mass transfer in the vicinity of a fluid boundary. A treatment of the last example by means of an equation of the above form and of the assumption that the velocity is an almost periodical function of time is suggested.

## INTRODUCTION

Two kinds of unsteady convective mass (or heat) transfer may arise. In one of them the unsteadiness of concentration (or temperature) is caused by the initial and the boundary conditions, while in the second the unsteadiness is determined by the unsteadiness of the velocity field. The mass transfer inside or outside a drop moving through a continuous phase is an example for the first situation; the mass transfer from an oscillating drop and the mass transfer through the free surface of a liquid film in wave motion are examples for the second situation. The turbulent mass transfer belongs also to the second type, since the unsteadiness of concentration occurs as a result of an almost periodical time dependence of the velocity.

---

*) Address for correspondence: Polytechnic Institute, Bucharest.

The unsteady heat transfer in a fluid in steady motion has been treated in literature.[1-6] Cess,[1] Ruckenstein,[2] Goodman[3] and Riley[4] dealt with the case of a semi-infinite incompressible fluid in laminar motion along a plate, considering a jump in the wall temperature. Chao and Jong[5] have presented an analysis for the unsteady heat transfer at a stagnation point caused by an arbitrarily prescribed wall temperature or heat flux, and Soliman and Chambré[6] an analysis of the time dependent Lévêque problem for a jump of the surface temperature or the wall heat flux. All the above mentioned problems belong to the first type of unsteadiness. As concerns the second type an interesting paper concerning the effect of surface waves on quasi-steady heat transfer has been published recently by Beentwich.[7]

There exist many cases of interest in which the convective mass transfer is unsteady. Some of them have been dealt with in literature.[8-15] The mass transfer inside a drop has been examined analytically by Kronig and Brink[8] in the extreme case of large values of $t$ and more recently numerically by Johns and Beckman.[9] The mass transfer to a growing drop has been dealt with by Ilkovic,[10] Grothuis and Kramers,[11] Beek and Kramers[12] and Angelo, Lightfoot and Howard.[13] Rose and Kintner[14] and Angelo *et al.*[13] have analysed the mass transfer to an oscillating drop and Ruckenstein and Berbente[15] the mass transfer in the case of wave motion. The treatments from references[10-15] are based on what may be called the small penetration approximation (an approximation in which the distribution of concentration near the boundary is approximated by that valid for a semi-infinite fluid). Rose and Kintner[14] have neglected in their penetration theory the radial and the tangential components of the velocity, while Angelo *et al.* have neglected only the tangential component of the velocity.

In the present paper a simple calculation method able to solve a large class of unsteady convective mass transfer problems is suggested. The small penetration approximation is still used but since the convective motion parallel to the interface of interest is not neglected, the concentration is now a function of three variables and not of two as in the other penetration theories. The method consists in the reduction, by means of the similarity variable $y/\delta(\theta, t)$, of the second order partial differential equation of convective diffusion to an ordinary equation for the concentration and to a first order partial differential equation for the thickness $\delta$.

[1] R. D. Coss, *J. Heat Transfer*, **83**, 274 (1961).

[2] E. Ruckenstein, *Rev. Phys. Acad. R. P. Roumaine*, **7**, 153 (1962).

[3] T. R. Goodman, *J. Heat Transfer*, **84**, 347 (1962).

[4] N. Riley, *J. Fluid Mech.*, **17**, 97 (1964).

[5] B. T. Chao and D. R. Jeng, *J. Heat Transfer*, **87**, 221 (1965).

[6] M. Soliman and P. L. Chambré, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **10**, 169 (1967).

[7] M. Beentwich, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **9**, 663 (1966).

[8] R. Kronig and I. C. Brink, *Appl. Sci. Rec.*, A 2, 142 (1950).

[9] L. K. Johns and R. B. Beckmann, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **12**, 10 (1966).

[10] D. Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 498 (1954).

[11] H. Groothuis and H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 17 (1955).

[12] W. I. Beck and H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 909 (1962).

[13] I. B. Angelo, N. N. Lightfoot and D. N. Howard, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **12**, 751 (1966).

[14] P. M. Rose and R. C. Kintner, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **12**, 530 (1966).

[15] E. Ruckenstein and C. Berbente, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 795 (1965).

The method may be applied to both types of unsteadiness. As an example belonging to the first type one examines in the following the mass transfer outside a drop in potential flow. The mass transfer from an oscillating drop, as well as the turbulent mass transfer in the vicinity of a fluid boundary will be treated to illustrate the use of the method for the second type of unsteadiness.

## MASS TRANSFER IN THE CONTINUOUS PHASE FOR POTENTIAL FLOW

It will be assumed: 1° the drop is a sphere and the velocity distribution is given by that valid for potential flow; 2° the resistance to mass transfer is concentrated outside the sphere. As shown by Levich[16] the potential flow assumption is valid only for a fluid boundary for large Reynolds numbers.

Since the velocity components are given by

$$v_r = U\left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right)\cos\theta \tag{1a}$$

$$v_\theta = -U\left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right)\sin\theta, \tag{1b}$$

the equation of convective diffusion may be written under the form

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial C}{\partial R}\right) + \frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial C}{\partial\theta}\right) + \\ + \frac{Pe}{2}\left[-\left(1-\frac{1}{R^3}\right)\cos\theta\frac{\partial C}{\partial R} + \frac{1+\dfrac{1}{2R^3}}{R}\sin\theta\frac{\partial C}{\partial\theta}\right]. \tag{2}$$

The dimensionless quantities $C$, $\tau$ and $R$ are defined by

$$C = \frac{c - c_0}{c_i - c_0} \tag{3a}$$

$$\tau = \frac{Dt}{a^2} \tag{3b}$$

$$R = \frac{r}{a}. \tag{3c}$$

Equation (2) has to be solved for the initial and boundary conditions

$$C = 0 \quad \text{for } \tau = 0 \tag{4a}$$

$$C = 1 \quad \text{for } R = 1. \tag{4b}$$

The diffusion coefficient in a liquid has very small values ($D \approx \approx 10^{-5}$ cm²/sec) and for this reason the change in concentration occurs in the vicinity of the interface. However, in this region, one may write, by expanding $1-\frac{1}{R^3}$ and $\frac{1+\frac{1}{2R^3}}{R}$ in series and by retaining only the first term, that

---

[16] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall Inc., New Jersey, 1962.

$$-\left(1-\frac{1}{R^3}\right)\cos\theta\,\frac{\partial C}{\partial R}+\frac{1+\frac{1}{2R^3}}{R}\sin\theta\,\frac{\partial C}{\partial\theta}\approx$$

$$\approx -3\frac{y}{a}\cos\theta\,\frac{\partial C}{\partial R}+\frac{3}{2}\sin\theta\,\frac{\partial C}{\partial\theta}$$

Considering that for small values of $y$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\gg\frac{2}{a}\frac{\partial c}{\partial y}$$

and neglecting the derivative along the interface $\frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial C}{\partial\theta}\right)$ compared to that along the radius $\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial C}{\partial R}\right)$, equation (2) becomes

$$\frac{\partial C}{\partial\tau}=\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}+\frac{3}{4}Pe\left(-2Y\cos\theta\,\frac{\partial C}{\partial Y}+\sin\theta\,\frac{\partial C}{\partial\theta}\right). \tag{5}$$

Equation (5) has to be solved for the following initial and boundary conditions

$$C=0 \quad \text{for } \tau\to 0 \tag{6a}$$

$$C=1 \quad \text{for } Y=0 \tag{6b}$$

$$C=0 \quad \text{for } Y\to\infty. \tag{6c}$$

Equation (5) and the boundary condition (6) are compatible with a solution of the form

$$C=C(\eta) \tag{7a}$$

where

$$\eta=\frac{y}{\delta}\equiv\frac{Y}{\Delta},\quad \Delta=\Delta(\theta,\tau). \tag{7b}$$

Using the new variable, equation (5) becomes

$$\frac{d^2C}{d\eta^2}+\eta\frac{dC}{d\eta}\left[\frac{1}{2}\frac{\partial\Delta^2}{\partial\tau}-2Pe'(\cos\theta)\Delta^2-\frac{Pe'}{2}(\sin\theta)\frac{\partial\Delta^2}{\partial\theta}\right]=0. \tag{8}$$

In order that $C = C(\eta)$ and $\Delta = \Delta(\tau, \theta)$, we must have

$$\frac{1}{2}\frac{\partial \Delta^2}{\partial \tau} - 2\, Pe' (\cos\theta)\Delta^2 - \frac{Pe'}{2}\sin\theta \frac{\partial \Delta^2}{\partial \theta} = \beta \tag{9}$$

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + \beta\eta \frac{dC}{d\eta} = 0, \tag{10}$$

where $\beta$ is an arbitrary constant. Selecting $\beta = 2$, the solution of (10) which satisfies the boundary conditions (6) is

$$C = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\eta} e^{-s^2}\, ds \equiv erfc\ \eta. \tag{11}$$

The function $\Delta = \Delta(\theta, \tau)$ results by solving equation

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} - 4 Pe' (\cos\theta)\,\varepsilon - Pe' \sin\theta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = 4, \tag{12}$$

where

$$\varepsilon \equiv \Delta^2 \tag{13}$$

for the boundary condition

$$\varepsilon = 0 \quad \text{for } \tau = 0. \tag{14}$$

The last boundary condition is a consequence of the fact that equation (11) satisfies the boundary condition (6 a) only if $\Delta$ is zero for $\tau = 0$.

In order to solve equation (12) the method of characteristics is used. One obtains

$$\frac{d\tau}{1} = -\frac{d\theta}{Pe' \sin\theta} = \frac{d\varepsilon}{4Pe' (\cos\theta)\,\varepsilon + 4}. \tag{15}$$

The first equation leads to

$$Pe'\,\tau + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2} = C_1$$

the last equation to

$$\varepsilon = \frac{1}{\sin^4\theta}\left[C_2 + \frac{4}{Pe'}\left(\cos\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta\right)\right].$$

Consequently

$$\varepsilon \sin^4\theta - \frac{4}{Pe'}\left(\cos\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta\right) = \Phi\left(Pe'\,\tau + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right). \tag{16}$$

Condition (14) enables to obtain the form of function $\Phi$. Indeed, for $\tau = 0$ we have $\varepsilon = 0$ and therefore

$$\Phi\left(\ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right) = -\frac{4}{Pe'}\left(\cos\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta\right).$$

Since

$$\cos\theta = \frac{1-\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}}{1+\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}} \equiv \frac{1-\mathrm{e}^{2\ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}}}{1+\mathrm{e}^{2\ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}}},$$

there results that

$$\Phi\left(Pe'\,\tau + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right) = -\frac{4}{Pe'}\left[\frac{1-\mathrm{e}^{2\left(\tau Pe' + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right)}}{1+\mathrm{e}^{2\left(\tau Pe' + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right)}} - \frac{1}{3}\left(\frac{1-\mathrm{e}^{2\left(\tau Pe' + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right)}}{1+\mathrm{e}^{2\left(\tau Pe' + \ln \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\right)}}\right)^3\right].$$

Therefore

$$\Delta^2 \sin^4\theta = \frac{4}{Pe'}\left\{\cos\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta - \frac{1-\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2\tau Pe'}}{1+\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2\tau Pe'}} + \frac{1}{3}\left(\frac{1-\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2\tau Pe'}}{1+\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2\tau Pe'}}\right)^3\right\} \tag{17}$$

For the average mass transfer coefficient, defined by

$$k = \frac{1}{2\,(c_i - c_0)}\int_0^{\pi} - D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \equiv \frac{D}{2a}\int_0^{\pi} -\left(\frac{\partial C}{\partial Y}\right)_{Y=0} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta, \tag{18}$$

one obtains

$$Sh \equiv \frac{2ak}{D} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\pi}\frac{\sin\theta}{\Delta}\,\mathrm{d}\theta = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} Pe^{1/2}\,\varphi\,(T) \tag{19}$$

where

$$\varphi\,(T) = \int_0^{\pi}\frac{\sin^3\theta\,\mathrm{d}\theta}{\left\{\cos\theta - \dfrac{1}{3}\cos^3\theta - \dfrac{1-\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2T}}{1+\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2T}} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{1-\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2T}}{1+\mathrm{tg}^2\dfrac{\theta}{2}\,\mathrm{e}^{2T}}\right)^3\right\}^{1/2}}$$

and $T = \tau\,Pe' \equiv \dfrac{3}{2}\,\dfrac{Ut}{a}$.

In table 1 the values of $\varphi$ as function of $T$ are given.

*Table 1*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | 0.01 | 0.10 | 0.30 | 0.50 | 1 | 2 | 3 | 5 |
| $\varphi$ | 19.93 | 6.43 | 3.74 | 3.01 | 2.46 | 2.316 | 2.309 | 2.309 |
| $T$ | 10 | | | | | | | |
| $\varphi$ | 2.309 | | | | | | | |

For large values of $T$, $\varphi$ becomes independent of $T$ and equation (19) leads to the equation established by Boussinesq[17] for steady state

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2}. \tag{19'}$$

It may be noted that the steady state is practically reached after a time which may be evaluated by means of the equation $T \approx 3$.

## MASS TRANSFER FROM AN OSCILLATING DROP

The method illustrated in the above example may be applied also to cases belonging to the second type of unsteadiness. This will be illustrated by means of the case of mass transfer in the continuous or dispersed phase from an oscillating drop. In this case the shape of the drop is changing periodically from nearly spherical to oblate and back; the velocity components are also periodical functions of time.

Assuming axial symmetry, the convective diffusion equation may be written

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{a} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \cdot \tag{20}$$

A number of simplifying assumption discussed above are now accepted directly.

For the calculation of the mass flux at the moving interface it is natural to choose a frame of reference bound to the interface and therefore to perform the change of variable

$$t = t,\ \theta = \theta,\ y = r - a \qquad (a = a(\theta, t))$$

Equation (20) becomes

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \left( v_r - \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{v_\theta}{a} \frac{\partial a}{\partial \theta} \right) \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_\theta}{a} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \cdot \tag{21}$$

Due to the small penetration by diffusion, we may approximate the velocity components by their expressions valid in the vicinity of the interface:

$$v_\theta = v_{\theta,0} + \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial y} \right)_{y=0} y, \qquad v_r = v_{r,0} + \left( \frac{\partial v_r}{\partial y} \right)_{y=0} y. \tag{22a}$$

---

[17] M. Boussinesq, *J. Math. Pure Appl.*, **1**, 285 (1905).

Therefore

$$v_r - \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{v_\theta}{a}\frac{\partial a}{\partial \theta} \approx v_{r,0} - \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{v_{\theta,0}}{a}\frac{\partial a}{\partial \theta} +$$

$$+ y\left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0} - \frac{1}{a}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial y}\right)_{y=0}\frac{\partial a}{\partial \theta}\right]. \tag{22b}$$

Since

$$v_{r,0} = \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{v_{\theta,0}}{a}\frac{\partial a}{\partial \theta},$$

equation (22 b) becomes

$$v_r - \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{v_\theta}{a}\frac{\partial a}{\partial \theta} \approx y\left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0} - \frac{1}{a}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial y}\right)_{y=0}\frac{\partial a}{\partial \theta}\right]. \tag{22c}$$

In the vicinity of a fluid-fluid interface $\frac{\partial v_\theta}{\partial y}$ is usually small and for this reason we have

$$v_\theta \approx v_{\theta,0} \quad \text{and} \quad v_r - \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{v_\theta}{a}\frac{\partial a}{\partial \theta} \approx y\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

The convective diffusion equation becomes

$$\frac{\partial c}{\partial t} + y\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0}\frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_{\theta,0}}{a}\frac{\partial c}{\partial \theta} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{23}$$

Unfortunately the hydrodynamic problem is not yet solved and for this reason it is not possible to obtain the dependence of $\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0}$ and of $\frac{v_{\theta,0}}{a}$ on $t$ and $\theta$. Nevertheless it may be shown that whatever the form of the functions $\left(\frac{\partial v_r}{\partial y}\right)_{y=0}$ and $\frac{v_{\theta,0}}{a}$, equation (23) may be solved by the method suggested above. For simplification let us write equation (23) under the particular form

$$\frac{\partial c}{\partial t} + y\,f(t)\,F(\theta)\frac{\partial c}{\partial y} + g(t)\,G(\theta)\frac{\partial c}{\partial \theta} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \tag{24}$$

where $f(t)$ and $g(t)$ are periodical functions of $t$.

Using the variable

$$\eta = \frac{y}{\delta(\theta, t)},$$

equation (24) becomes

$$D\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}\eta^2}+\eta\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{1}{2}\frac{\partial\delta^2}{\partial t}-f(t)F(\theta)\,\delta^2+g(t)G(\theta)\frac{1}{2}\frac{\partial\delta^2}{\partial\theta}\right]=0. \quad (25)$$

In order that $c = c(\eta)$ and $\delta = \delta(t, \theta)$, we must have

$$\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}\eta^2}+2\eta\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\eta}=0 \quad (26)$$

and

$$\frac{\partial\delta^2}{\partial t}+g(t)G(\theta)\frac{\partial\delta^2}{\partial\theta}-2f(t)F(\theta)\,\delta^2-4D=0. \quad (27)$$

Equation (26) leads to

$$C=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta \mathrm{e}^{-s^2}\,\mathrm{d}s. \quad (28)$$

The characteristic system which may be attached to equation (27) is

$$\frac{\mathrm{d}t}{1}=\frac{\mathrm{d}\theta}{g(t)G(\theta)}=\frac{\mathrm{d}\delta^2}{4D+2f(t)F(\theta)}. \quad (29)$$

The first equation leads to

$$\int^t g(s)\,\mathrm{d}s-\int^\theta\frac{\mathrm{d}m}{G(m)}=C_1, \quad (30)$$

the second may be written under the form

$$\frac{\mathrm{d}\delta^2}{\mathrm{d}t}-2f(t)F(\theta)-4D=0. \quad (31)$$

From (30) there results that

$$\theta=\Psi_0\left(\int^t g(s)\,\mathrm{d}s-C_1\right).$$

Equation (31) becomes

$$\frac{\mathrm{d}\delta^2}{\mathrm{d}t}-2f(t)\,\Psi\left(\int^t g(s)\,\mathrm{d}s-C_1\right)-4D=0 \quad (32)$$

where

$$\Psi\left(\int^t g(s)\,\mathrm{d}s-C_1\right)\equiv F\left(\Psi_0\left(\int^t g(s)\,\mathrm{d}s-C_1\right)\right). \quad (32')$$

Therefore

$$\delta^2 = \mathrm{e}^{2\int^t f(\sigma)\psi\left(\int^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s - C_1\right)\mathrm{d}s}\left(C_2 + 4D\int^t \mathrm{e}^{-2\int^\omega f(\sigma)\psi\left(\int^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s - C_1\right)\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\omega\right) \tag{33}$$

Since

$$C_2 = \Phi\,(C_1) \tag{34}$$

we obtain

$$\delta^2 = 4D\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{-2\int_t^\omega f(\sigma)\psi\left(\int_t^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s + \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\right)\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\omega + \frac{\Phi_1\left(\int^t g(s)\,\mathrm{d}s - \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\right)}{\mathrm{e}^{-2\int^t f(\sigma)\psi\,(\int_t^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s + \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\,\mathrm{d}\omega}} \tag{34'}$$

where the limit $(-\infty)$ has been introduced for convenience (see also below). Since $f(t)$ and $g(t)$ are periodical functions of $t$ and since the unsteadiness of concentration is caused by the unsteadiness of these functions, it is reasonable to consider that $\delta$ is also a periodical function of $t$.

By analogy with the case of the spherical bubble in steady state the function $\Phi_1$ can be determined by taking into account that for

$$\theta \to 0, \quad \delta \to \text{finite limit} \tag{35}$$

For reasons mentioned above the finite limite is a periodical function of $t$.

Since $f(t)$ and $g(t)$ are periodical functions having nonnil average values, only the first term of equation (34) is a periodical function of $t$*), while the second term containing the function $\Phi_1$ cannot be a periodical function of $t$, since it is not possible to select a form of the function $\Phi_1$ so that its non-periodical part falls out the nonperiodical part of $\mathrm{e}^{-2\int^t f(\sigma)\psi\left(\int_t^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s + \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\right)\mathrm{d}\sigma}$. For this reason we take $\Phi_1 = 0$.

Therefore

$$\delta^2 = 4D\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{-2\int_t^\omega f(\sigma)\psi\left(\int_t^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s + \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\right)\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\omega. \tag{36}$$

For the average value of the mass transfer coefficient taken over the drop surface and over the period $\mathcal{T}$, one obtains

$$k = \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} \frac{\displaystyle\int_0^\pi \frac{a^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta}{\left[\displaystyle\int_{-\infty}^t \mathrm{e}^{-2\int_t^\omega f(\sigma)\psi\left(\int_t^\sigma g(s)\,\mathrm{d}s + \int^\theta \frac{\mathrm{d}m}{G(m)}\right)\mathrm{d}\sigma}\,\mathrm{d}\omega\right]^{1/2}}}{\displaystyle\int_0^\pi a\,(\sin\theta)\sqrt{(a^2 + a'^2)}\,\mathrm{d}\theta} \tag{37}$$

---

*) The lower limit $(-\infty)$ of the integral in the first term plays an important part from this viewpoint; any other limit (zero, etc.) should not satisfy the periodicity condition.

The same problem has been treated previously by means of more simplified versions of the penetration theory. Rose and Kintner[14] have used as starting point Highie's approach and Angelo *et al.*[13] a more refined penetration theory which takes into account the radial velocity component. The present treatment takes into account not only the radial velocity component but also the term $\frac{v_\theta}{a}\frac{\partial c}{\partial \theta}$ and represents in the framework of the small penetration approximation an exact solution of the problem. It may be remarked that all versions of the penetration theory lead to $k \propto D^{1/2}$. Since hydrodynamical information is not yet available it is not possible to compare the established equation with experiment.

### TURBULENT MASS TRANSFER IN THE VICINITY OF A FLUID BOUNDARY

Let us assume that the motion around the drop becomes turbulent. The quasi-periodical character of the turbulent fluctuations suggests the representation of the velocity components and of radius $a$ by means of almost periodical functions of time*). The equations obtained above are valid in this case too. The distinction consists in the fact that in the present case $f(t)$ and $g(t)$ are almost periodical fonctions of time and not simple periodical functions. Since it is not possible to define in this case a period of the motions, equation (37) must be replaced by the limit.

$$k = \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \underset{\mathcal{T}\to\infty}{\frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}}} \left[ \qquad\qquad \right] \mathrm{d}t \tag{38}$$

Equation (38) has the same form as the one postulated in the renewal model. Though in order to predict, by means of equation (38), the renewal frequency it is necessary to solve the hydrodynamical problem (including the time dependence of the velocity) and this is a very intricated unsolved problem, this equation suggests a possible formulation of the renewal model by means of hydrodynamic equations.

### CONCLUSION

From the examples treated in the present paper one may conclude that the similarity variable $y/\delta(\theta, t)$ enables the reduction of the equation of convective diffusion to an ordinary equation for the concentration and to a first order partial differential equation for $\delta$, if the diffusion equation has the form

$$\frac{\partial c}{\partial t} + f_1(x, t)\frac{\partial c}{\partial x} + f_2(x, t)\, y\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\cdot$$

---

*) The simplest example of an almost periodical function is a sum of two periodical functions the frequencies of which are incommensurable quantities.

Such equations describe the mass transfer in the vicinity of a fixed or moving fluid boundary if the following two conditions are fulfilled: *1°* the variation along the normal at the interface of the tangential velocity component is small enough compared to the tangential velocity at the interface; *2°* the depth of penetration by diffusion is also sufficiently small compared to a characteristic length (the average radius of curvature in the case of a deforming bubble). It has been shown above that the method may be applied to laminar steady or unsteady motion, and also to turbulent motions.

## NOTATIONS

$a$ — drop radius; radial variable for the surface of the drop
$a' = \frac{\partial a}{\partial \theta}$
$c$ — concentration
$c_i$ — value of $c$ at the interface
$c_0$ — value of $c$ for $t = 0$ and for $y \to \infty$
$C$ = eq (3 a)
$C_1, C_2$ — integration constants
$D$ — diffusion coefficient
$f, g$ — functions of time
$F, G$ — functions of $\theta$
$k$ — mass transfer coefficient
$Pe \equiv \frac{2aU}{D}$; $Pe' = \frac{3}{4} Pe$
$r$ = radial variable (spherical coordinate system)
$R = \frac{r}{a}$
$t$ — time
$\mathcal{T}$ — period of oscillations
$U$ — translational velocity of the drop
$v_r$ — radial component of velocity; $v_{r,0}$ — value of $v_r$ for $y = 0$
$v_\theta$ — component of velocity along the normal to the vector radius; $v_{\theta,0}$ — value of $v_\theta$ for $y = 0$
$y$ — distance to the interface along the vector radius
$Y = \frac{y}{a}$
$\beta$ — constant
$\delta$ — length introduced by means of the similarity variable
$\Delta = \frac{\delta}{a}$
$\psi$ — function defined by equation (32′)
$\Phi, \Phi_1$ — arbitrary functions
$\varepsilon = \Delta^2$
$\eta = \frac{y}{\delta}$
$\tau = \frac{tD}{a^2}$
$\theta$ — polar angle (spherical coordinate system)
$m, s, \omega, \sigma$ — variables of integration

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 421–424 (1968)

# ÉTUDE DES NITRATES MÉTALLIQUES EN MÉLANGES DE SOLVANTS. I

## LES SYSTÈMES : NITRATE D'URANYLE HEXAHYDRATÉ – ACÉTONE – TÉTRACHLORURE DE CARBONE ; NITRATE D'URANYLE DIHYDRATÉ – ACÉTONE – TÉTRACHLORURE DE CARBONE

RALUCA RIPAN, I. EGER et N. BOJAN
Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 18 septembre 1967*

On a étudié la solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté, respectivement dihydraté, en mélange d'acétone – tétrachlorure de carbone, à 25°, les valeurs globales des mélanges de solvants étant maintenues constantes. L'accroissement de la teneur du mélange en acétone augmente la solubilité du nitrate d'uranyle. Après avoir obtenu une certaine concentration du sel, les solvants se séparent en deux phases distinctes. Cette séparation est la conséquence d'une interaction du sel avec les solvants. On a déterminé les limites de la solubilité – des nitrates d'uranyle hydratés – auxquelles le mélange de solvants est encore homogène. On peut observer que le nitrate d'uranyle dihydraté présente une solubilité plus grande que le nitrate d'uranyle hexahydraté, indifféremment de la composition du mélange de solvants.

Le phénomène de ségrégation des composants d'un mélange de solvants organiques en deux phases distinctes, lors de l'extraction des combinaisons inorganiques, a été décrit pour la première fois par Healy et Mc Kay[1] qui ont effectué l'extraction des nitrates de plomb, zirconium et thorium, avec un mélange de tributylphosphate et de tétrachlorure de carbone. Solovkin et ses collab.[2] et Vdovenko et ses collab.[3] ont effectué l'extraction du nitrate d'uranyle d'une solution aqueuse avec un mélange de tributylphosphate et de pétrole lampant, respectivement avec un mélange de tétrachlorure de carbone et d'amines.

Good et Bryan[4,5] ont étudié la formation des deux phases organiques lors de l'extraction des chlorures de cobalt (II) et de fer (III) avec des amines et du hexane, respectivement tétrachlorure de carbone. Les auteurs mentionnés signalent le phénomène, la solubilité en phase inerte étant attribuée à la propriété du solvate de se dissoudre dans les solvants inertes.

---

[1] T. V. Healy et H. A. C. Mc Kay, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 633 (1956).

[2] A. S. Solovkin, N. S. Povitski et K. P. Lunitchikina, *Zhur, neorg. Khim.*, **5**, 2115 (1960).

[3] V. M. Vdovenko, T. V. Kovaleva et M. A. Riazonov, *Radiokhimiya*, **4**, 600(1962).

[4] M. L. Good et S. E. Bryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5636 (1960).

[5] M. L. Good et S. E. Bryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 140 (1961).

Les réactifs utilisés : on a utilisé un nitrate d'uranyle hexahydraté *p.a.* Analar. Le nitrate d'uranyle dihydraté a été préparé par la déshydratation du nitrate hexahydraté avec de l'acide sulfurique conc. dans un exsiccateur *in vacuum*. La composition du produit déshydraté a été vérifiée par analyse gravimétrique, la teneur en eau étant déterminée par la méthode de Fischer améliorée.[6]

Le tétrachlorure de carbone et l'acétone utilisés ont été des produits *p.a.*

Nous nous sommes proposé d'étudier le phénomène mentionné non pas dans le cas de l'utilisation des solutions aqueuses en équilibre avec des solvants organiques, mais en utilisant des nitrates d'uranyle solides avec acétone et tétrachlorure de carbone, solvants qui à l'état pur se mélangent en toutes les proportions. Nous avons utilisé des mélanges « continus » d'acétone et de tétrachlorure de carbone, le rapport des volumes étant le suivant : 1 p. acétone + 9 p. tétrachlorure de carbone ; 2 p. acétone + 8 p. tétrachlorure de carbone . . . 9 p. acétone + 1 p. tétrachlorure de carbone. On a ajouté aux mélanges, le nitrate d'uranyle hexahydraté ou dihydraté, en excès, pour avoir à l'état d'équilibre les cristaux de sel comme corps de fond. Les épreuves ont été thermostatées dans un ultra-thermostat Wobser à 25°. Dans chaque épreuve a lieu la séparation des solvants en deux phases distinctes, une phase active (l'acétone) qui contient le nitrate d'uranyle dans une grande concentration — la même pour tous les rapports — et une phase inerte (le tétrachlorure de carbone), à teneur plus réduite en nitrate d'uranyle, la même pour toutes les compositions.

Dans le cas du nitrate d'uranyle hexahydraté, la phase active séparée a présenté une teneur de 977,10 g en nitrate d'uranyle anhydre par litre, tandis que la phase inerte séparée a eu 1,16 g de nitrate d'uranyle anhydre par litre. Dans le cas du nitrate d'uranyle dihydraté, la teneur de la phase active séparée en nitrate d'uranyle anhydre était de 1203,60 g par litre et la concentration de la phase inerte de 1,26 g nitrate d'uranyle anhydre par litre.

Nous avons déterminé la solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté dans l'acétone pure à 25°, qui est égale à 1065,75 g de nitrate d'uranyle anhydre par litre, la solubilité du sel dihydraté étant de 1225,52 g nitrate d'uranyle anhydre par litre.

En comparant ces deux valeurs, on peut observer que dans le cas d'un mélange de solvants — dans la phase active obtenue après la séparation du mélange en deux phases — se trouve une quantité de nitrate d'uranyle un peu plus réduite que la solubilité dans le solvant pur. Cela s'explique par le fait que dans le cas du mélange nous avons dans l'acétone aussi une petite quantité de tétrachlorure de carbone.

Dans la phase inerte, la solubilité est fortement réduite mais différente de zéro, parce que cette phase contient une petite quantité d'acétone.

Nous avons effectué des expériences pour vérifier si l'on peut vraiment attribuer la solubilité du sel dans la phase inerte à la dissolution des nitrates d'uranyle dans le tétrachlorure de carbone, tel que l'affirment les auteurs[2].

---

[6] E. EBERIUS et H. BAHNES, *Z. analyt. Chem.*, **168**, 330 (1959).

A cette fin nous avons préparé les solvants avec de l'acétone, et nous les avons introduits dans le tétrachlorure de carbone *p.a.*; la solubilité a été pratiquement nulle.

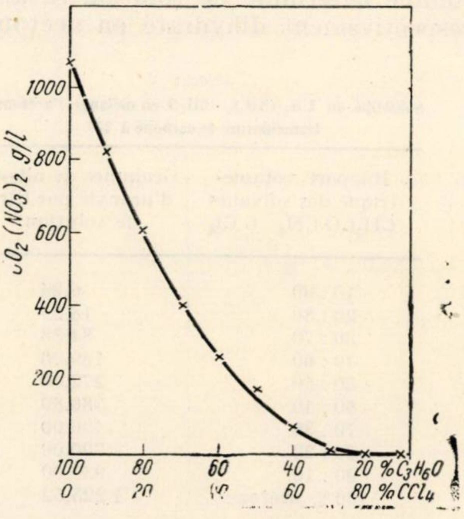


Fig. 1. — Isotherme de solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté en mélange d'acétone-tétrachlorure de carbone.

Sur l'abscisse – la composition du mélange de solvants; sur l'ordonnée – la concentration du sel.

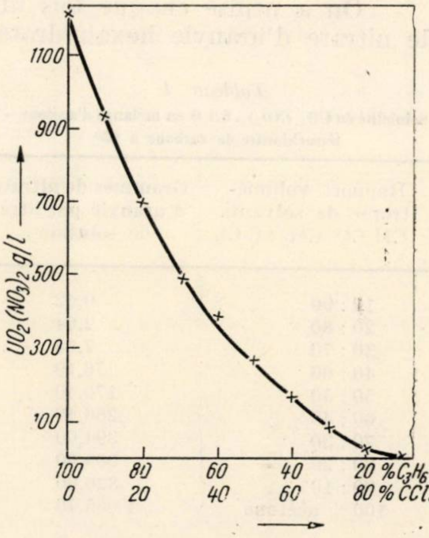


Fig. 2. — Isotherme de solubilité du nitrate d'uranyle dihydraté en mélange d'acétone — tétrachlorure de carbone.

Sur l'abscisse – la composition du mélange de solvants; sur l'ordonnée – la concentration du sel.

Nous considérons que cette séparation à peu près complète de ces deux composants de la phase organique initialement homogène est la conséquence d'une interaction entre le sel et le solvant actif (dans deux systèmes étudiés par nous — avec les mêmes solvants, mais en présence du nitrate de cobalt et du nitrate de nickel — ce phénomène a aussi lieu, mais a un aspect différent de celui susmentionné).

Etant donné que la ségrégation des mélanges organiques d'un tel type, en deux phases distinctes, en présence des sels inorganiques est un phénomène peu étudié et présente aussi une importance pratique nous avons déterminé aussi la limite de solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté et dihydraté dans des mélanges « continus » d'acétone et de tétrachlorure de carbone.

Les isothermes de solubilité du nitrate d'uranyle hexahydraté (fig. 1, tab. 1) et celles du nitrate d'uranyle dihydraté (fig. 2, tab. 2) indiquent la « solubilité limite » du sel, respectivement une telle concentration du sel, qu'on ne peut dépasser sans que les composants du mélange ne se séparent en deux phases distinctes. Pratiquement cela signifie qu'en utilisant le mélange donné de solvants organiques, les quantités de nitrate d'uranyle hexahydraté, respectivement dihydraté dissoutes par ce mélange, ne peuvent dépasser la valeur indiquée sur l'ordonnée rapportée à un point sur l'isotherme. Si on dépasse cette concentration, le mélange se sépare dans ses composants et bien sûr les propriétés du mélange disparaîtrons.

Le procédé utilisé par nous pour déterminer la « solubilité limite » du sel dans les mélanges de solvants est donné ci-dessous.

On a utilisé chaque fois un volume déterminé de solution saturée de nitrate d'uranyle hexahydraté, respectivement dihydraté en acétone,

*Tableau 1*

**Solubilité du $UO_2$ $(NO_3)_2 . 6H_2O$ en mélange d'acétone – tétrachlorure de carbone à 25°**

| Rapport volumétrique de solvants $CH_3CO$ $CH_3$ : $C$ $Cl_4$ | Grammes de nitrate d'uranyle par litre de solution |
|---|---|
| 10 : 90 | 0,62 |
| 20 : 80 | 2,64 |
| 30 : 70 | 7,64 |
| 40 : 60 | 76,10 |
| 50 : 50 | 170,40 |
| 60 : 40 | 266,40 |
| 70 : 30 | 394,00 |
| 80 : 20 | 609,00 |
| 90 : 10 | 820,00 |
| 100% acétone | 1 065,70 |

*Tableau 2*

**Solubilité du $UO_2$ $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ en mélange d'acétone – tétrachlorure de carbone à 25°**

| Rapport volumétrique des solvants $CH_3CO$ $CH_3$ : $C$ $Cl_4$ | Grammes de nitrate d'uranyle par litre de solution |
|---|---|
| 10 : 90 | 6,24 |
| 20 : 80 | 18,84 |
| 30 : 70 | 84,38 |
| 40 : 60 | 169,00 |
| 50 : 50 | 272,40 |
| 60 : 40 | 386,80 |
| 70 : 30 | 490,00 |
| 80 : 20 | 700,00 |
| 90 : 10 | 930,00 |
| 100% acétone | 1 225,52 |

à 25°, et on a ajouté le volume nécessaire de tétrachlorure de carbone pour obtenir la composition désirée des solvants. Evidemment, ainsi nous n'obtenons pas un mélange homogène de solvants, et le sel se dépose partiellement sur les parois du récipient. Ensuite, à la solution ainsi obtenue, on a ajouté des quantités croissantes de mélange d'acétone — tétrachlorure de carbone avec la composition désirée — jusqu'à l'obtention des phases homogènes. De la solution homogène obtenue on a prélevé des quotes-parts dans lesquelles on a déterminé l'uranium, par gravimétrie, dans le cas d'une concentration élevée, et par photocolorimétrie, quand la concentration est réduite.

Les valeurs obtenues indiquent la formation des solvates différents dans le cas du nitrate d'uranyle hexahydraté, que dans le cas du nitrate d'uranyle dihydraté, la solubilité du solvate du nitrate d'uranyle dihydraté étant plus élevée.

Nous pouvons remarquer une grande différence entre la solubilité du nitrate d'uranyle dihydraté et la solubilité de celui hexahydraté — à une concentration d'acétone de 30—40% — ce qui présente un grand intérêt parce que c'est justement le domaine de sélectivité de mélange.

Dans ce domaine, la majorité des autres métaux restent non dissous, sauf le nitrate d'uranyle.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 425–428 (1968)

# REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION OF COMPLEX BROMIDES OF La, Ce, Pr AND Nd IN AQUEOUS SOLUTION

P. SPACU, ILEANA ALBESCU and EUGENIA IVAN

Department of Inorganic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, Spl. Independenţei, 89

*Received September 23, 1967*

The interaction between the components in the systems $LnX_3 - MeX$, $Ln = La$, Ce, Pr, Nd; $Me = Na$, K; $X = Br$, in concentrated solutions is studied by the refractometric method. The general type compound $[LnBr_4]$ Me as well as some compounds considered by us association compounds have been revealed for all the above mentioned elements.

The general study carried out by the refractometric method for the lanthanide system in order to obtain complex halides, is completed in the present work by new data concerning the compounds of the bromide system.

In a number of published works we have shown that while in the La, Ce, Pr, Nd system,[1] in the case of chloride systems, compounds in different ratios could be revealed, in the bromide system these compounds did not appear for 0.5 M solutions.

The variation curve of the deviations oscillated from one side of the abscissa to the other without any marked maximum, $\Delta n$ not exceeding $\pm 10^{-5}$.

Beginning with Sm, Eu, Gd and Dy we have noticed[2] that such complex halides tended to be formed even in 0.5 M diluted systems and our investigations have proved that in similar conditions but in concentrated solutions (1 M) great deviations are obtained, a fact which led us to the conclusion that the compounds formed in the above systems would have greater stability in the bromide system.

These observations induced us to resume our investigations, using this time 1 M solutions.

---

[1] P. Spacu, I. Albescu and E. Dragomir-Ivan, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **10**, 97 (1962); **11**, 268 (1963); **11**, 277 (1963).

[2] P. Spacu and I. Albescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 79 (1966) **11**, 1073 (1966).

We mention that as concerns compounds in the bromide system the literature does not give any data regarding their formation in melts, as they were found for example in the chloride system.

The experimental process is that indicated in previous works.

The halides of La, Ce, Pr, Nd have been prepared from the respective oxides with HBr, *p.a.* Merck. The salts have been analysed gravimetrically, the number of crystallization water molecules being thus determined.

The same constants previously calculated for the Ln and alkaline metal bromides in the works presented by us have been used.

The theoretical refraction index $n_i$ was calculated according to the formula:

$$n_t = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1\,d_2}{(xd_1 + yd_2)^2}\,[(B_{i_1}C_1^2 + B_{i_2}C_2^2) - (B_{i_1} + B_{i_2})\,C_1C_2]$$

working in equimolar solutions.

The systems studied and their characteristic components are given in table 1 and the experimental results can be seen in the respective curves.

## DISCUSSIONS

As it may be seen in the curves in figures 1—4 for the bromide systems, the deviations show high values, of over 100 units, $\Delta 100.10^{-5}$, which underlines the marked tendency for the formation of such compounds in more concentrated solutions. We mention also that for the whole La, Ce, Pr, Nd system the compound corresponding to the 1 : 1 ratio namely $[LnBr_4]Me$, appears as being stable.

The fact that this maximum is easily shifted for all above mentioned elements could be indicative of a lesser stability.

The tendency of deviation from the exact ratio was also manifest for other elements such as Sm, Eu, Gd in the bromide system.

Another observation is the fact that some addition compounds would be formed for La, Ce and Pr

$Na\,[La\,Br_4]\,LaBr_3$
$Na[CeBr_4]\,CeBr_3$
$K\,[CeBr_4]\,CeBr_3$
$Na\,[PrBr_4]\,PrBr_3$
$K\,[Pr\,Br_4]\,PrBr_3$,

compounds which might be considered less stable according to the maximum shown.

Possibility of formation of such associations does not seem strange at all they being met in the case of other Ln systems, especially in chlorides.[3]

---

[3] P. Spacu and I. Albescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 667 (1967).

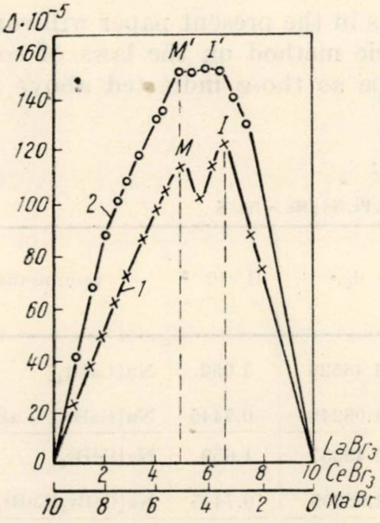


Fig. 1. — Curves of the equimolar system of La and Ce with NaBr.

*1*, LaBr$_3$ + NaBr, 0,994 m + 0,997 m; *2*, CeBr$_3$ + Na Br, 0,992 m + 1,005 m; *M* = compound Na [LaBr$_4$]; *I* = association indication: Na [LaBr$_4$]. LaBr$_3$; *M′* = compound Na[CeBr$_4$]; *I′* = association indication Na [CeBr$_4$] CeBr$_3$.

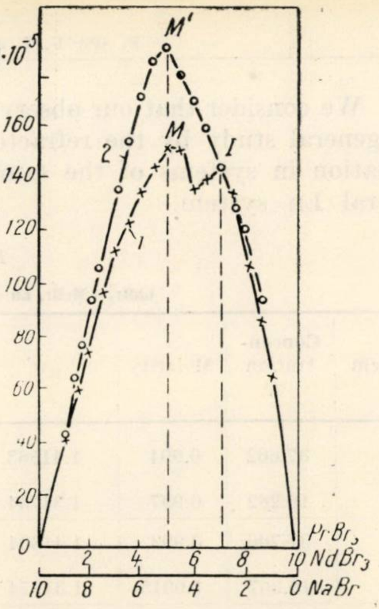


Fig. 2. — Curves of the equimolar systems of Pr and Nd with NaBr.

*1*, PrBr$_3$ + NaBr, 1m + 0.999 m; 2, NdBr$_3$ + NaBr, *M* = 0,996 m + 0,996 m; compound Na [PrBr$_4$]; *I* = association indication Na [PrBr$_4$].PrBr$_3$; *M′* = compound Na [NdBr$_4$]

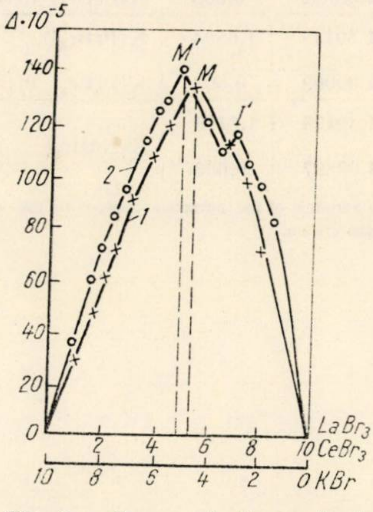


Fig. 3. — Curves of the equimolar systems of La and Ce with KBr.

*1*, LaBr + KBr, 0.994 m + 0.994 m; *2*, CeBr$_3$ + + KBr, 0.988 m + 0.997 m; *M* = compound K[LaBr$_4$]; *M′* = compound K[CeBr$_4$]; *I′* = association indication K [CeBr$_4$].CeBr$_3$.

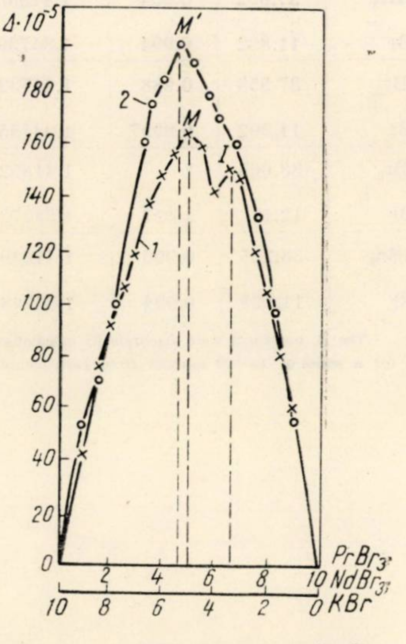


Fig. 4. — Curves of the equimolar systems Pr and Nd with KBr.

*1*, PrBr$_3$ + KBr, 1 m + 1.017 m; *2*, NdBr$_3$ + + KBr, 0.996 + 0.994 m; *M* = compound K [PrBr$_4$]; *I* = association indication K [PrBr$_4$]. PrBr$_3$; *M′* = compound K [NdBr$_4$].

We consider that our observations in the present paper will complete the general study by the refractometric method on the laws of complex formation in systems of the same type as those indicated above in the general Ln system.

*Table 1*

**$LnBr_3 - MeBr$, Ln = La, Ce, Pr, Nd ; Me = Na, K**

| System | Concentration % | Molarity | $n^{20^\circ}$ | $d_{20^\circ}$ | $B_i \cdot 10^{-5}$ | Compounds |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $LaBr_3$ + | 37.662 | 0.994 | 1.41563 | 1.48528 | 1.652 | $Na[LaBr_4]$ |
| $NaBr$ | 10.262 | 0.997 | 1.34754 | 1.08248 | 0.7445 | $Na[LaBr_4] \cdot LaBr_3$ |
| $CeBr_3$ + | 37.706 | 0.992 | 1.41804 | 1.49537 | 1.659 | $Na[CeBr_4]$ |
| $NaBr$ | 10.307 | 1.0015 | 1.34774 | 1.08295 | 0.7445 | $Na[CeBr_4]CeBr_3$ |
| $PrBr_3$ + | 38.065 | 1 | 1.41852 | 1.50145 | 1.6504 | $Na[PrBr_4]$ |
| $NaBr$ | 10.278 | 0.999 | 1.34764 | 1.08257 | 0.7445 | $Na[PrBr_4]PrBr_3$ |
| $NdBr_3$ + | 38.255 | 0.996 | 1.41949 | 1.49178 | 1.6115 | $K[NdBr_4]$ |
| $NaBr$ | 10.259 | 0.996 | 1.34769 | 1.08245 | 0.7445 | |
| $LaBr_3$ + | 37.662 | 0.994 | 1.41563 | 1.48528 | 1.652 | $K[LaBr_4]$ |
| $KBr$ | 11.832 | 0.994 | 1.34739 | 1.08859 | 0.603 | |
| $CeBr_3$ + | 37.558 | 0.988 | 1.41732 | 1.48984 | 1.659 | $K[CeBr_4]$ |
| $KBr$ | 11.902 | 0.9997 | 1.34755 | 1.08932 | 0.603 | $K[CeBr_4] \cdot CeBr_3$ |
| $PrBr_3$ + | 38.065 | 1 | 1.41852 | 1.50145 | 1.6504 | $K[PrBr_4]$ |
| $KBr$ | 12.11 | 1.017 | 1.34773 | 1.09009 | 0.603 | $K[PrBr_4] \cdot PrBr_3$ |
| $NdBr_3$ + | 38.255 | 0.996 | 1.41949 | 1.49178 | 1.6115 | $K[NdBr_4]$ |
| $KBr$ | 11.838 | 0.994 | 1.34748 | 1.08897 | 0.603 | |

The $B_i$ constants were algebraically calculated from the variation of the refraction index with the concentration for a series of 19–20 samples from each component of the system.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 429–436 (1968)

# L'ADSORPTION DE L'URANIUM PAR LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS EN PRÉSENCE DU FERRICYANURE

S. TĂTARU, GH. FILIP et B. DAVID

Section de Recherches technologiques pour les Métaux rares, Bucarest, Şos. Măgurele

*Reçu le 10 août 1967*

Dans le présent travail on a poursuivi la détermination de l'influence du ferricyanure de potassium sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions bases fortes des solutions alcalines, obtenues après la lixiviation des minerais uranifères, à l'aide du carbonate de sodium. Les essais effectués ont démontré que l'anion ferricyanique a une influence négative sur l'adsorption de l'uranium en le remplaçant dans la structure des résines échangeuses d'ions qui l'ont adsorbé.

L'anion ferricyanhydrique est considéré un des catalyseurs les plus efficients pour l'intensification de la dissolution de l'uranium dans les solutions de carbonate et de bicarbonate de sodium. Il permet d'obtenir des rendements importants d'extraction de l'uranium des minerais, pendant de courtes durées. En ces conditions son efficience dépasse celle des ions de l'argent, du mercure bivalent, du permanganate et de l'hypochlorite.[1] Puisque le ferricyanure de potassium ajouté comme catalyseur pour la dissolution de l'uranium en solutions carbonatées est un réactif couteux et très fréquemment déficitaire, son action est couplée à l'échelle industrielle avec l'action de l'oxygène de l'air qui contribue à l'oxydation de l'uranium tétravalent jusqu'à la forme hexavalente, soluble en solutions carbonatées.

Les ferricyanures alcalins ajoutés dans le système pendant la lixiviation, étant très solubles, restent dans la phase liquide et accompagnent l'uranium dans l'étape suivante du traitement. Ce fait conduit d'une part à la nécessité d'une addition permanente de ferricyanure pendant la lixiviation pour remplacer la quantité évacuée avec la pulpe et d'autre part à la nécessité d'étudier l'influence de ce réactif sur les étapes suivantes du traitement des solutions contenant l'uranium.

Puisque, au fur et à mesure de la liquidation des minerais uranifères riches, permettant une précipitation de ce métal directement des solutions obtenues après la lixiviation, s'impose une concentration et une purification de ces solutions à l'aide des résines échangeuses d'ions, l'influence que le ferricyanure a sur l'adsorption de l'uranium par les résines présente de l'intérêt.

---

[1] M. A. de Sesa, P. J. Magno, H. E. Gardner et E. Dickerman, « The Cupric Ammonium Reagent as an Oxidant in the Carbonate Leaching of Uraniferous Ores », Rapport n° 504 à la Deuxième Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Genève. 1958.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour étudier l'influence de l'ion ferricyanhydrique sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions bases fortes on a fait adsorber l'uranium par l'Amberlite IRA-400 des solutions carbonatées contenant des quantités variables de ferricyanure. Les teneurs de ces solutions en uranium et en carbonate de sodium ont été maintenues constantes et elles ont représenté 0,398 g/l uranium et 10 g/l $Na_2CO_3$ dans tous les cas présentés ci-dessous. Les solutions ne contenaient pas d'autres ions étant préparées avec de l'eau, doublement distillée. La résine a été utilisée sous forme de chlorure.

L'influence des ions ferricyanhydriques sur l'adsorption de l'uranium des solutions carbonatées a été étudiée en mettant en contact la résine avec les solutions en étapes, suivant la méthode présentée auparavant.[2]

Dans le tableau 1 sont consignés les résultats de l'analyse des solutions uranifères ayant des concentrations variables de ferricyanure, après chaque étape de contact avec la résine échan-

*Tableau 1*

**Concentration de l'uranium dans les solutions contenant du ferricyanure, après chaque contact avec la résine (mg/l)**

| N° du contact | Concentration du $K_3[Fe(CN)_6]$ dans la solution initiale (mg/l) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1 000 |
| I | 11 | 18 | 10 | 90 | 166 |
| II | 47 | 145 | 212 | 400 | 392 |
| III | 230 | 431 | 457 | 445 | 418 |
| IV | 353 | 491 | 471 | 437 | 326 |

*Tableau 2*

**Uranium adsorbé par la résine, dans chaque étape, des solutions carbonatées, en présence du ferricyanure (mg)**

| N° du contact | Concentration du $K_3[Fe(CN)_6]$ dans la solution initiale (mg/l) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1 000 |
| I | 94,81 | 93,10 | 95,05 | 75,46 | 56,84 |
| II | 85,99 | 61,98 | 45,57 | −0,49 | −1,51 |
| III | 40,16 | −8,08 | −14,45 | −11,51 | −4,90 |
| IV | 11,02 | −22,78 | −17,88 | −9,55 | −6,86 |

---

[2] S. TĂTARU, GH. FILIP et B. DAVID, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

geuse d'ions. L'accroissement de la concentration de l'uranium dans la solution finale marque les étapes de saturation de la résine avec l'uranium. Les quantités de l'uranium adsorbées par la résine dans chaque étape sont présentées dans le tableau 2. Les valeurs précédées par le signe minus marquent la désorption partielle de l'uranium.

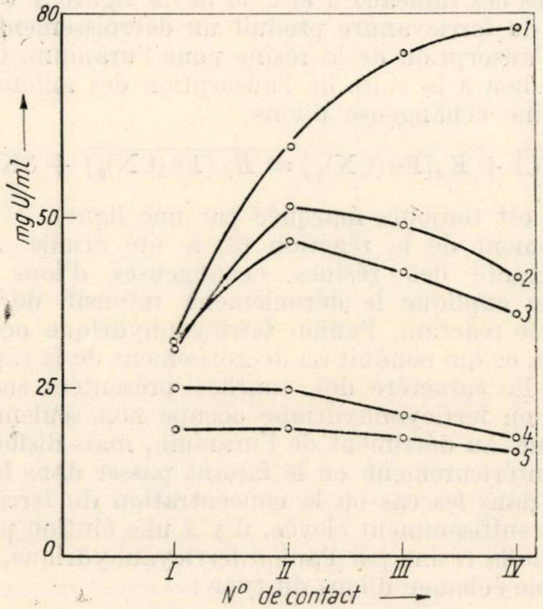


Fig. 1. — Adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions des solutions ayant les concentrations de ferricyanure (en mg/l) :
*1*, 0 ; *2*, 250 ; *3*, 500 ; *4*, 750 ; *5*, 1 000.

## RÉSULTATS

La séparation de l'uranium des solutions carbonatées à l'aide des résines échangeuses d'ions est basée sur la propriété de ces dernières de l'adsorber conformément à une réaction du type :

$$4R\mathrm{Cl} + \mathrm{Na_4}[\mathrm{UO_2(CO_3)_3}] \rightleftarrows R_4[\mathrm{UO_2(CO_3)_3}] + 4\mathrm{NaCl} \qquad (1)$$

où $R$ représente la carcasse cationique de la résine.

Puisque dans la solution il y a du carbonate de sodium libre, celui-ci est également adsorbé par la résine, ce qui fait baisser la capacité d'adsorption pour l'uranium[3]

$$2R\mathrm{Cl} + \mathrm{Na_2CO_3} \rightleftarrows \mathrm{R_2CO_3} + 2\,\mathrm{NaCl} \qquad (2)$$

Quoique la résine soit sélective pour l'uranium, le déroulement de la réaction (2) est inévitable vu que la concentration de carbonate libre dans la solution est quelquefois plus importante (environ 25 fois) que la concentration d'uranium. Ainsi, la capacité d'adsorption de la résine pour l'uranium décroît et la courbe *1* de la figure 1 marque l'équilibre s'établissant à la suite du développement des réactions (1) et (2).

---

[3] S. Tătaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1143 (1965).

Des données des tableaux 1 et 2 et de la figure 1 on peut observer que la présence du ferricyanure produit un décroissement plus important de la capacité d'adsorption de la résine pour l'uranium. Cette diminution de la capacité a lieu à la suite de l'adsorption des anions ferricyanhydriques par la résine échangeuse d'ions

$$3\overline{R\mathrm{Cl}} + \mathrm{K_3[Fe(CN)_6]} \rightleftarrows \overline{R_3\,[\mathrm{Fe(CN)_6}]} + 3\mathrm{KCl} \qquad (3)$$

(la phase résine est toujours marquée par une ligne).

Le déroulement de la réaction (3) a été étudié antérieurement.[4] L'affinité importante des résines échangeuses d'ions envers l'anion ferricyanhydrique explique le déroulement intensif de la réaction (3). A la suite de cette réaction, l'anion ferricyanhydrique occupe les groupes actifs de la résine, ce qui conduit au décroissement de la capacité de celle-ci pour l'uranium. Le caractère des courbes présentées sur la figure 1 démontre que l'anion ferricyanhydrique occupe non seulement les groupes actifs de la résine au détriment de l'uranium, mais disloque même l'uranium adsorbé antérieurement en le faisant passer dans la phase liquide. C'est-à-dire que dans les cas où la concentration du ferricyanure dans la phase liquide est suffisamment élevée, il y a une élution partielle de l'uranyltricarbonate de la résine par l'anion ferricyanhydrique, à la suite d'une réaction de double échange d'ions du type :

$$\overline{3R_4[\mathrm{UO_2(CO_3)_3}]} + 4\mathrm{K_3[Fe(CN)_6]} \rightleftarrows 4R_3\,\overline{[\mathrm{Fe(CN)_6}]} + 3\mathrm{K_4[UO_2(CO_3)_3]} \qquad (4)$$

Dans les conditions de l'expérience on peut observer que déjà pour une faible concentration de ferricyanure dans la solution uranifère initiale, 0,25 g/l, après le deuxième contact avec la résine, celle-ci cède une partie de l'uranium adsorbé qui est remplacé par le ferricyanure.

Le décroissement important de la capacité de la résine échangeuse d'ions pour l'uranium s'explique par le caractère trivalent de l'anion ferricyanhydrique, capable de fixer un nombre important de groupes actifs. La forme octaédrale de cet anion favorise en égale mesure la diminution de la capacité pour l'uranium[5] à la suite de la position d'équilibre de l'anion ferricyanhydrique adsorbé par la résine.

Il paraît possible d'accepter qu'à la suite du contact du ferricyanure avec la résine échangeuse d'ions organique il y ait une réduction partielle du ferricyanure avec la formation de ferrocyanure :

$$[\mathrm{Fe(CN_6)}^{3-} + \mathrm{e} \rightleftarrows [\mathrm{Fe(CN)_6}]^{4-} \qquad (5)$$

L'anion ferrocyanhydrique est également adsorbé par la résine échangeuse d'ions base forte du type expérimenté par nous

$$4\overline{R\mathrm{Cl}} + [\mathrm{Fe(CN)_6}]^{4-} \rightleftarrows \overline{R_4[\mathrm{Fe(CN)_6}]} + 4\mathrm{Cl}^- \qquad (6)$$

---

[4] I. N. Plaksin et S. Tătaru, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **143**, 653 (1962).

[5] D. A. Everest, *Bull. Inst. of Mines and Met.*, **654**, 508 (1961).

et, également, il peut remplacer l'uranium adsorbé en provoquant l'élution partielle remarquée ci-dessus au cas du ferricyanure.

En admettant le même mécanisme de réaction, l'élution de l'uranium adsorbé et son remplacement par le ferrocyanure se dérouleront suivant la réaction du type :

$$\overline{R_4(UO_2(CO_3)_3]} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows \overline{R_4[Fe(CN)_6]} + (UO_2CO_3)_3]^{4-} \quad (7)$$

Dans les conditions de la lixiviation alcaline des minerais uranifères en présence du ferricyanure à la suite de l'oxydation de l'uranium peuvent résulter des quantités variables de ferrocyanure :

$$U^{4+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows U^{6+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \quad (8)$$

Il faut donc s'attendre à ce que dans le cas des jus uranifères résultés de la lixiviation d'un minerai, la quantité du ferrocyanure soit plus importante, non seulement à la suite du déroulement de la réaction (6), mais également de la réaction (8). On peut admettre que d'autres substances capables de s'oxyder dans les conditions de la lixiviation, par exemple les substances organiques présentes dans la grande majorité des minerais uranifères,[6] peuvent transformer en ferrocyanure presque la totalité du ferricyanure initial.

Vu que dans les cas des jus uranifères réels l'existence de l'ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ est plus probable que celle de l'anion $[Fe(CN)_6]^{3-}$, on a étudié sur des solutions synthétiques l'adsorption de l'uranium en présence du ferrocyanure. Les essais ont été effectués dans les mêmes conditions et en respectant la méthode donnée pour le cas du ferricyanure. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 3, 4 et sur la figure 2.

On peut remarquer, en comparant les données des tableaux 1, 2 et 3, 4, que le ferrocyanure a un effet négatif sur l'adsorption de l'uranium plus important que le ferricyanure.

Cette observation ne confirme pas les lois qui, d'après Kunin, gouvernent l'échange d'ions[7] (voir également[8]), à savoir dans les cas des

*Tableau 3*

**Concentration de l'uranium dans les solutions contenant du ferrocyanure, après chaque contact avec la résine (mg/l)**

| N° du contact | Concentration du $K_4[Fe(CN)_6]$ dans la solution initiale (mg/l) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1 000 |
| I | 11 | 11 | 20 | 133 | 235 |
| II | 47 | 150 | 355 | 425 | 455 |
| III | 230 | 426 | 493 | 486 | 454 |
| IV | 353 | 497 | 480 | 471 | 445 |

---

[6] R. Nininger et D. Gabelman, « Application des concepts géologiques dans la recherche de l'uranium », Rapport n° 257 à la Troisième Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Genève, 1964.

[7] R. Kunin, « Ion Exchange Resins », 2e éd., Mc Graw Hill, New York, 1958, p. 32.

[8] S. Tătaru, *Studii şi Cercetări Metalurgice*, **1**, 29 (1964).

*Tableau 4*

**Uranium adsorbé par la résine, dans chaque étape, des solutions carbonatées en présence du ferrocyanure (mg)**

| Nº du contact | Concentration du $K_4[Fe(CN)_6]$ dans la solution initiale (mg/l) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1 000 |
| I | 94,81 | 94,81 | 92,61 | 65,54 | 40,12 |
| II | 85,99 | 60,76 | 10,65 | −6,67 | −14,11 |
| III | 40,16 | −6,92 | −23,29 | −21,56 | −13,87 |
| IV | 11,02 | −24,25 | −20,10 | −17,88 | −11,63 |

solutions à faible teneur et des températures habituelles, l'affinité de la résine envers l'ion adsorbé s'accroît en même temps que la valence de l'ion qui s'adsorbe ; pour les ions ayant la même valence, dans le cas des

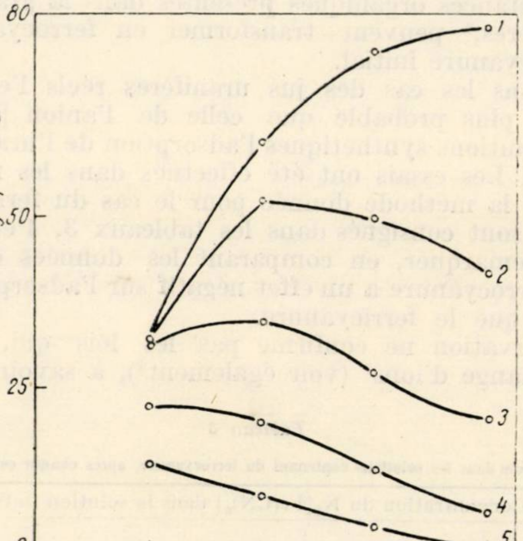


Fig. 2. — Adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions des solutions ayant les concentrations de ferrocyanure (en mg/l) :

*1*, 0 ; *2*, 250 ; *3*, 500 ; *4*, 750 ; *5*, 1 000.

solutions à faible teneur et de températures habituelles, l'affinité de la résine est plus grande pour l'ion plus lourd.

L'inapplicabilité des lois de Kunin pour les cas d'échange d'anions a été remarquée pour la première fois par Gregor et ses collab.[9] Nous avons démontré auparavant que les lois déduites empiriquement par Kunin, bien que valables pour l'échange des cations, sont infirmées par l'échange des anions étudiés et nous avons proposé d'exprimer l'affinité de la résine envers l'anion adsorbé comme fonction de la polarisabilité de celui-ci.[8,11]

---

[9] H. P. Gregor, A. Marcus et A. Belle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2713 (1955).

Pour avoir le tableau complet de tous les ions qui pourraient concourir à l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'anions il faut tenir compte que chaque ion complexe est capable de dissocier secondairement en ses composants. Ainsi, l'anion ferricyanhydrique bien que très stable peut dissocier

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^- \qquad (9)$$

et l'anion ferrocyanhydrique

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^- \qquad (10)$$

La proportion des divers anions ainsi formés dans la solution est donnée par l'équation :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe\,(CN)_6]^{3-}}{[Fe\,(CN)_6]^{4-}} = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

où $E_0$ est le potentiel normal du système complexe et $E'_0$ le potentiel normal du système formé par les ions simples.[12]

Il faut donc admettre l'existence de l'ion $CN^-$ dans les solutions alcalines résultées après la dissolution de l'uranium en présence du ferricyanure.

L'anion cyanhydrique, tel qu'il a été démontré,[13-15] est également adsorbé par les résines échangeuses d'ions bases fortes :

$$\overline{RCl} + CN^- \rightleftarrows \overline{RCN} + Cl^- \qquad (11)$$

ce qui conduit aussi au décroissement de la capacité de la résine échangeuse d'ions pour l'uranium. Il est également possible que les anions cyanhydriques résultés à la suite de la dissociation secondaire des anions cyanés complexes puissent éluer partiellement l'uranium adsorbé par la résine

$$\overline{R_4[UO_2(CO_3)_3]} + 4CN^- \rightleftarrows [UO_2(CO_3)]^{4-} + \overline{4RCN} \qquad (12)$$

Etant donné qu'après chaque dissociation secondaire de l'anion ferricyanhydrique résulte une quantité d'anions ayant un numéro double de charges négatives (réaction (9)) et qu'après chaque dissociation secon-

---

[10] I. N. Plaksin et S. Tătaru, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Tekhn. Nauk*, 3, 180 (1963).

[11] S. Tătaru, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **15**, 327 (1967).

[12] A. A. Grinberg, « Introducere în chimia combinaţiilor complexe », Ed. Tehnică, Bucarest, 1957, p. 378.

[13] F. Burstall, P. Forrest, N. Kember et R. Wells, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1648 (1953).

[14] M. S. Guirdassov et I. N. Plaksin, *Izvest. VUZ'ov MVO S.S.S.R., Tsvetnaia Metallurgia*, **1**, 74 (1959).

[15] A. B. Davankov et V. M. Laufer, *Zhur. priklad. Khim.*, **32**, 1029 (1956).

daire de l'anion ferrocyanhydrique le numéro des charges négatives des anions formés augmente à 1,5 on peut expliquer la réduction très énergique de la capacité de la résine pour l'uranium.

## CONCLUSIONS

1. L'anion ferricyanique a une influence négative sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en produisant un décroissement de la capacité d'adsorption pour l'uranium.

2. Les ions de ferrocyanure et de cyanure pouvant apparaître dans les solutions d'uranyltricarbonate, à la suite de quelques réactions secondaires, produisent un décroissement plus important de la capacité d'adsorption des résines échangeuses d'ions pour l'uranium.

3. Le décroissement de la capacité utile des résines échangeuses d'anions s'explique par l'adsorption des anions hexacyaniques complexes et du cyanure simple qui occupent les groupes actifs de l'intérieur de la résine et qui, à partir de certaines concentrations, peuvent éluer l'uranium adsorbé antérieurement.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 437–445 (1968)

# THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE. II

## SÉPARATION DE LA GLYCINE D'AVEC LA GLUTAMINE SUR COUCHE DE CELLULOSE

C. LITEANU et N. DULĂMIŢĂ

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 23 juin 1967*

On a étudié l'application du gradient de température dans la chromatographie sur couche mince de cellulose à la séparation de la glycine et de la glutamine, en utilisant comme éluant un mélange de n-propanol-$NH_3$ 25% (70 : 30 v/v). Les valeurs $R_f$ varient en fonction du gradient de température, selon la relation établie par Gocan et Liteanu[1] pour la thermochromatographie sur papier. On a étudié l'action du gradient de température autant sur la migration des constituants libres, que sur la migration du mélange de ces deux amino-acides. En utilisant le critérium $t$ (Student), on a établi que les pentes des droites : $\alpha k = \alpha_0 k_0 + A_1 . \text{grad}\ t$, correspondant à ces deux aminoacides diffèrent, pour une probabilité de 95% ($\alpha = 0{,}95$), ce qui démontre l'existence d'une interaction entre les deux aminoacides mélangés.

Etant donné que dans la chromatographie unidimensionnelle sur couche mince, on rencontre de grandes difficultés lors de la séparation des mélanges plus complexes, pour améliorer le résultat de la séparation, on a essayé d'appliquer la méthode du gradient de concentration,[2-5] et aussi la méthode du gradient de pH[6].

L'utilisation avec succès du gradient de température dans la chromatographie de répartition sur papier,[7-11] nous a suggéré l'idée d'appliquer cette méthode à la chromatographie sur couche mince (CCM) de cellulose pour la séparation des aminoacides.

---

[1] S. Gocan et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 715 (1964).
[2] A. Niederwieser et M. Brenner, *Experientia*, **21**, 50, 105 (1965).
[3] C. G. Honegger, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2384 (1964).
[4] A. Niederwieser et C. G. Honegger, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 893 (1965).
[5] M. S. Ribicka, *Chem. Ind.*, **7**, 308 (1962).
[6] H. A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 756 (1956).
[7] C. Liteanu et S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **6**, 99 (1961).
[8] C. Liteanu et S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, 7, 99 (1962).
[9] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1041 (1962).
[10] S. Gocan et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 715 (1964).
[11] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1051 (1965).

On expose dans le présent travail les résultats obtenus à l'étude du comportement chromatographique sur couche mince de cellulose de la glycine et de la glutamine, en fonction du gradient de température. On a comparé l'effet du gradient de température avec l'effet d'une croissance ordinaire de la température.

## TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

### 1. *Préparation de la couche*

On a travaillé avec des plaques en verre à faces plan-parallèles de 35× 195 mm, selon la méthode «chromatostriptechnique».[12,13] Les plaques sont nettoyées au préalable soigneusement avec du mélange chromique, après quoi elles sont lavées avec de l'eau et frottées avec une brosse. À la fin on les rince avec de l'eau et on les sèche sur le support de séchage, à la température ambiante. On applique l'opération de lavage pour ôter les taches de graisse qui empêchent la cellulose d'adhérer bien aux plaques en verre ainsi que la formation des couches uniformes.

Pour préparer la couche on a utilisé de la cellulose *p.a.* d'une granulation de 0,075 mm (51 g de cellulose dans 250 ml d'eau). La suspension est agitée pendant 40—50 sec après quoi on l'étend à l'aide d'un dispositif automate, en obtenant des couches uniformes d'une épaisseur de 0,35 mm.

La couche de cellulose sans liant est séchée à l'air et puis, pendant une heure, à 55°, pour améliorer l'adhésion de la cellulose. Les plaques sont maintenues à la température ambiante.

### 2. *Application des taches*

On prépare une solution aqueuse de glycine et de glutamine d'une concentration de 0,1 %. On applique les épreuves (quantité optimale 0,5—2 μg dans 0,5 μl), à l'aide d'un tube capillaire, à une distance de 15 mm de la bordure inférieure de la plaque. La distance entre les taches et les bordures latérales est de 8 mm. Avant d'introduire la plaque dans la chambre de séparation on fait évaporer la solution au moyen d'une lampe de radiation infrarouge.

### 3. *Développement*

Le développement a été réalisé en conditions isothermes, à l'aide d'un dispositif de développement ascendant, constitué d'une éprouvette avec les parois doubles[1] entre lesquelles circule l'eau d'un thermostat (figure 1 *a*). A la partie supérieure l'éprouvette est fermée par un bouchon étanche (*b*) à deux orifices.

Dans l'un des orifices on introduit un crochet (*c*) en verre sur lequel on suspend la pince avec la chromatoplaque (*h*) et dans l'autre on introduit un thermomètre (*t*).

L'éluant se trouve au fond de l'éprouvette. Le développement a été effectué en fonction du gradient de température, à l'aide de l'installation montrée sur la figure 1 *b*.

L'éprouvette *E* est munie d'un manchon vidé pour éviter l'échange thermique avec l'extérieur. A la partie supérieure, l'éprouvette est fermée par un bouchon en plexiglass (*b*), à

---

[12] G. I. Kirschner et I. G. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1867 (1950).

[13] G. I. Kirschner, N. I. Miller et I. G. Keller, *Analyt. Chem.*, **23**, 420 (1951).

quatre orifices, dans lesquels on introduit : une spirale en verre (*S*), où se trouve une résistance électrique (*R*), un crochet de verre (*i*) sur lequel on suspend la chromatoplaque (*h*) et le thermomètre ($t_s$). La température est mesurée à la partie inférieure à l'aide du thermomètre $t_j$.

Dans le bain inférieur on maintient une température constante à l'aide de l'eau provenant du thermostat (*T*) par une spirale en cuivre (*Sp*) qui se trouve dans le bain.

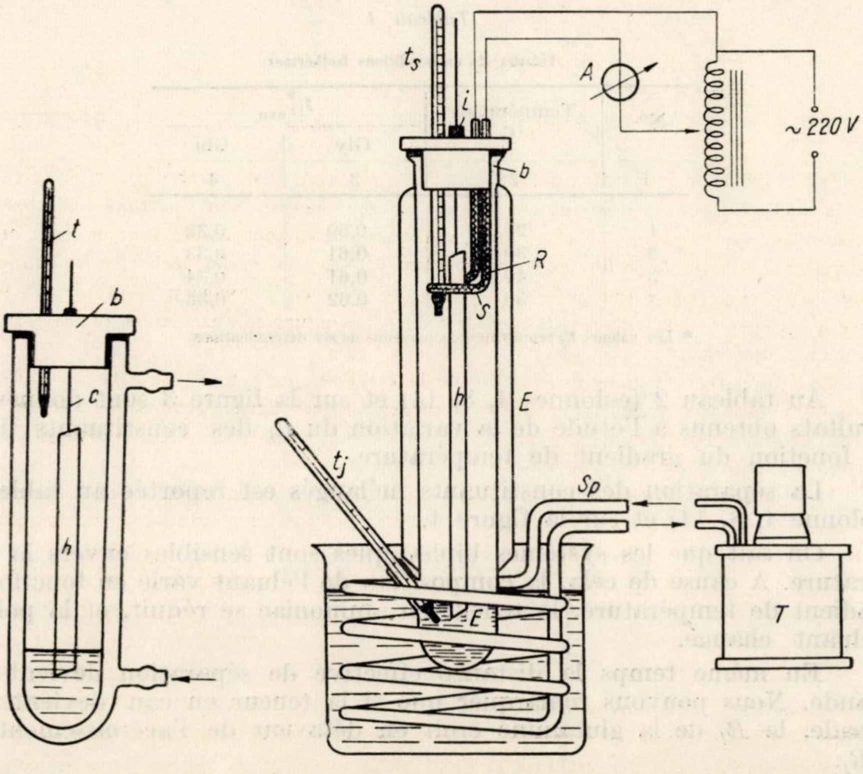


Fig. 1 a et fig. 1 b. — Schéma d'appareillage utilisé pour thermochromatographie sur couche mince.

A la partie supérieure la température requise est obtenue par chauffage électrique

L'éluant est constitué d'un mélange de n-propanol-$NH_3$ 25 % (70 : 30) fraîchement préparé

## 4. *Révélation*

Pour identifier les taches on a utilisé une solution de ninhydrine[14] en butanol et acid acétique.

Ensuite les chromatoplaques sont séchées pendant 5 minutes à 110° après quoi l'on obtient des taches colorées en violet. La stabilité de la couleur est maintenue longtemps, sans devoir être fixée.

---

[14] E. Stahl, « Dünnschicht-Chromatographie », Springer-Verlag, Berlin—New York—Heidelberg, 1962, p. 392.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats obtenus à la séparation de ces deux aminoacides — la glycine (Gly) et la glutamine (Glu), en conditions isothermiques, sont donnés au tableau 1 et sur la figure 2.

*Tableau 1*

**Valeurs $R_f$ en conditions isothermes**

| N° | Température °C | $R^*_{f\,\mathrm{exp}}$ | |
|---|---|---|---|
| | | Gly | Glu |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 20 | 0,59 | 0,32 |
| 2 | 30 | 0,61 | 0,33 |
| 3 | 40 | 0,61 | 0,34 |
| 4 | 50 | 0,62 | 0,36 |

* Les valeurs $R_f$ représentent la moyenne de six déterminations.

Au tableau 2 (colonnes 4, 8, 14) et sur la figure 3 sont donnés des résultats obtenus à l'étude de la variation du $R_f$ des constituants libres, en fonction du gradient de température.

La séparation des constituants mélangés est reportée au tableau 3 (colonne 4, 8, 14) et sur la figure 4.

On sait que les systèmes biphasiques sont sensibles envers la température. A cause de cela, la composition de l'éluant varie en fonction du gradient de température, la teneur en ammoniac se réduit, et la polarité d'éluant change.

En même temps la distance effective de séparation devient plus grande. Nous pouvons remarquer que si la teneur en eau devient plus grande, le $R_f$ de la glutamine croît en défaveur de l'accroissement des $\Delta R_f$.

Pratiquement on observe que l'aminoacide en excès interactionne avec l'autre et forme probablement un complexe qui se présente sous forme d'une troisième tache, qui va migrer dans le voisinage du front de l'éluant. Si l'on travaille avec un mélange de concentration molaire égale le phénomène disparaîtra.

## RÉSULTATS

Dans la chromatographie de répartition sur papier, Consden, Gordon et Martin[15] ont défini le $R_f$ par la relation :

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha k} \tag{1}$$

---

[15] R. Consden, A. H. Gordon et A. I. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 244 (1944).

Gocan et Liteanu[10] ont établi la relation suivante entre les valeurs $R_f$ et le gradient de température, dans le cas de la chromatographie de répartition sur papier :

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha_0 k_0 - \dfrac{\alpha_0 k_0}{\text{grad}_l\, t} \cdot \text{grad}\, t} \tag{2}$$

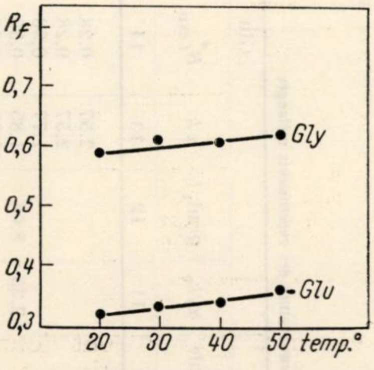


Fig. 2. — Variation des valeurs $R_f$ des constituants mélangés, en fonction de la température.

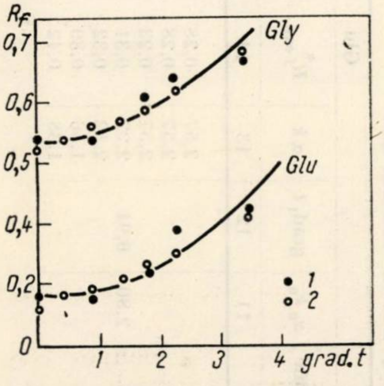


Fig. 3. — Variation des valeurs $R_f$ des constituants libres, en fonction du gradient de température.

1. $R_{f\ \text{exp}}$ ; 2. $R_{f\ \text{calc}}$

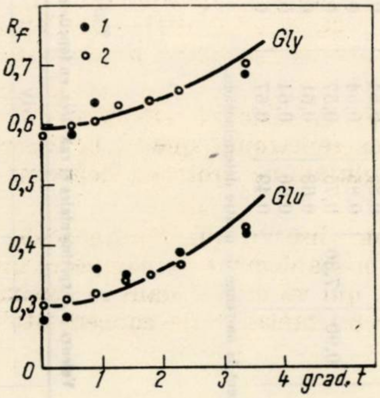


Fig. 4. — Variation des valeurs $R_f$ des constituants mélangés, en fonction du gradient de température.

1. $R_{f\ \text{exp}}$ ; 2. $R_{f\ \text{calc.}}$

dans laquelle $\alpha_0 k_0$ signifie le produit $\alpha k$ de l'équation (1) sans gradient de température et $\text{grad}_l t$ signifie le gradient de température pour lequel $R_f = 1$.

Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour vérifier la validité, de la relation (2) dans la thermochromatographie sur couche mince de cellulose, pour des valeurs différentes du gradient de température.

*Tableau 2*

**Valeurs expérimentales et calculées, en fonction du gradient de température des constituants libres**

| Nº det. $N_1$ | Temp. °C | | grad $t$ °C/cm h=22 cm | Gly | | | | | | Glu | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_j$ | $t_s$ | | $\alpha_0 k_0$ | $\text{grad}_1 t$ | $\alpha k$ | $R^*_{f\,\text{exp.}}$ | $R_f$ calculé | Formule | $\alpha_0 k_0$ | $\text{grad}_1 t$ | $\alpha k$ | $R^*_{f\,\text{exp.}}$ | $R_f$ calculé | Formule |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 1 | 20 | 20 | 0,00 | 0,90 | 7,30 | 0,85 | 0,54 | 0,52 | 1 | 2,80 | 6,94 | 2,57 | 0,28 | 0,26 | 2 |
| 2 | 20 | 30 | 0,45 | | | 0,85 | 0,54 | 0,54 | | | | 2,57 | 0,28 | 0,28 | |
| 3 | 20 | 40 | 0,91 | | | 0,85 | 0,54 | 0,56 | | | | 2,57 | 0,23 | 0,29 | |
| 4 | 20 | 50 | 1,36 | | | 0,75 | 0,57 | 0,57 | | | | 2,22 | 0,31 | 0,31 | |
| 5 | 20 | 60 | 1,81 | | | 0,63 | 0,61 | 0,59 | | | | 2,12 | 0,32 | 0,33 | |
| 6 | 20 | 71 | 2,31 | | | 0,56 | 0,64 | 0,61 | | | | 1,56 | 0,39 | 0,35 | |
| 7 | 20 | 96 | 3,45 | | | 0,49 | 0,67 | 0,68 | | | | 1,38 | 0,42 | 0,41 | |

* Les valeurs $R_f$ représentent la moyenne de quatre déterminations.

*Tableau 3*

**Valeurs $R_f$ expérimentales et calculées, en fonction du gradient de température des constituants mélangés**

| Nº det. Na | Temp. °C | | grad. $t$ °C/cm h=22 cm | Gly | | | | | | Glu | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_j$ | $t_s$ | | $\alpha_0 k_0$ | $\text{grad}_1 t$ | $\alpha k$ | $R^*_{f\,\text{exp.}}$ | $R_f$ calculé | Formule | $\alpha_0 k_0$ | $\text{grad}_1 t$ | $\alpha k$ | $R^*_{f\,\text{exp.}}$ | $R_f$ calculé | Formule |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 1 | 20 | 20 | 0,00 | 0,71 | 8,50 | 0,72 | 0,58 | 0,58 | 3 | 2,35 | 8,08 | 2,57 | 0,28 | 0,30 | 4 |
| 2 | 20 | 30 | 0,45 | | | 0,72 | 0,58 | 0,60 | | | | 2,57 | 0,28 | 0,31 | |
| 3 | 20 | 40 | 0,91 | | | 0,56 | 0,64 | 0,61 | | | | 1,77 | 0,36 | 0,32 | |
| 4 | 20 | 50 | 1,36 | | | 0,58 | 0,63 | 0,63 | | | | 1,85 | 0,35 | 0,34 | |
| 5 | 20 | 60 | 1,81 | | | 0,58 | 0,64 | 0,64 | | | | 1,85 | 0,35 | 0,35 | |
| 6 | 20 | 71 | 2,31 | | | 0,53 | 0,65 | 0,66 | | | | 1,56 | 0,39 | 0,37 | |
| 7 | 20 | 96 | 3,45 | | | 0,47 | 0,68 | 0,70 | | | | 1,47 | 0,42 | 0,43 | |

* Les valeurs $R_f$ représentent la moyenne des quatre déterminations.

Les résultats obtenus sont indiqués aux tableaux 2 et 3 (colonnes 7 et 13).

Par la représentation graphique du produit $\alpha k$, en fonction du gradient de température, on obtient des droites (fig. 5), ce qui démontre la validité de la relation (2) aussi dans le cas de la thermochromatographie sur couche mince de cellulose pour ces aminoacides.

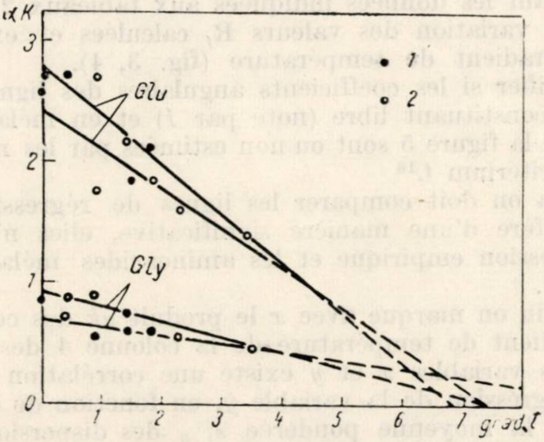


Fig. 5. — Variation du produit $\alpha k$, en fonction du gradient de température.

*1*, Constituants libres, *2*, Constituants mélangés.

L'ordonnée à l'origine de cette droite est $\alpha_0 k_0$ et l'abcisse à l'origine représente le gradient limite de température.

Les valeurs $\alpha_0 k_0$ et le gradient limite de température sont indiqués dans les colonnes 5, 6, 11 et 12 et aux tableaux 2 et 3.

Au tableau 4 sont données les formules empiriques particulières, calculées à l'aide de la relation (2), avec les données expérimentales indiquées aux tableaux 2 et 3 et sur la figure 5.

*Tableau 4*

**Formules empiriques**

| Formule | N° de la formule | Tableau |
|---|---|---|
| $R_f = \dfrac{1}{1{,}95 - 0{,}124 \cdot \text{grad } t}$ | 1 | 2 |
| $R_f = \dfrac{1}{3{,}80 - 0{,}403 \cdot \text{grad } t}$ | 2 | 2 |
| $R_f = \dfrac{1}{1{,}71 - 0{,}0835 \cdot \text{grad } t}$ | 3 | 3 |
| $R_f = \dfrac{1}{3{,}50 - 0{,}290 \cdot \text{grad } t}$ | 4 | 3 |

Les formules particulières nous ont permis de calculer le $R_f$ en fonction du gradient de température, les valeurs obtenues étant indiquées aux tableaux 2 et 3 (colonnes 9 et 15), ainsi que les valeurs $R_f$ expérimentales (colonnes 8 et 14).

En utilisant les données indiquées aux tableaux 2 et 3, on a tracé les courbes de variation des valeurs $R_f$ calculées et expérimentales, en fonction du gradient de température (fig. 3, 4).

Pour vérifier si les coefficients angulaires des lignes empiriques de régression du constituant libre (noté par *1*) et en mélange (noté par *a*) représentés sur la figure 5 sont ou non estimées par les mêmes dispersions on utilise le critérium *t*.[16]

Pour cela on doit comparer les lignes de régression empirique. Si leur pente diffère d'une manière significative, elles n'estiment pas les lignes de régression empirique et les aminoacides mélangés interactionnent entre eux.

A cette fin on marque avec $x$ le produit $\alpha k$ des colonnes 7 et 13 et avec $y$ le gradient de température de la colonne 4 des tableaux 2 et 3.

Entre les variables $x$ et $y$ existe une corrélation nous permettant d'étudier la régression de la variable $y$, en fonction de la variable $x$. On travaille avec la moyenne ponderée $s^2_{1-a}$ des dispersions $s^2_1$ et $s^2_a$ caractérisant la dispersion des valeurs $y$ autour des lignes respectives de régression empirique avec la formule :

$$s^2_{1-a} = \frac{(N_1 - 2)\, s^2_1 + (N_a - 2)\, s^2_a}{N_1 + N_a - 4}, \tag{3}$$

dans laquelle on a noté avec $f = N_1 + N_a - 4$ le nombre des grades de liberté ; $s^2_1$, respectivement $s^2_a$ sont calculées à l'aide de la formule (4) :

$$s^2_i = \frac{\sum y^2 - \dfrac{(\sum y)^2}{N_i} - \dfrac{(\sum xy - \sum x \sum y / N_i)^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / N_i}}{N_i - 2} \tag{4}$$

Avec la formule (5) :

$$a_i = \frac{\sum xy - \sum x \sum y / N_i}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / N_i} \tag{5}$$

on a calculé les valeurs des coefficients angulaires de ces deux collectivités, valeurs indiquées au tableau 5.

On applique le critérium *t*, en comparant la valeur *t*, obtenue par calcul, à l'aide de la formule (6) :

$$t = \frac{|a_1 - a_a|}{\sqrt{s^2_{1-a}\left(\dfrac{1}{\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2 / N_1} + \dfrac{1}{\sum x_a^2 - (\sum x_a)^2 / N_a}\right)}} \tag{6}$$

avec la valeur de $t_{(f,\,\alpha)}$ correspondant à une probabilité de 95% et au nombre des grades de liberté.

---

[16] W. J. YOUDEN, « Statistical Methods for Chemists », John Wiley & Sons, New York, 1955, p. 119.

La valeur calculée $t$ étant plus grande que la valeur tabulaire $t_{(f,\,\alpha)}$ indiquée au tableau 5, on peut considérer que les coefficients empiriques de ces deux collectivités sont considérablement différents.

*Tableau 5*

**Valeurs calculées selon le critérium $t$**

| | $s_1^2$ | $s_a^2$ | $s^2$ | $a_1$ | $a_a$ | $t$ | $t_{(10,\,0,\,95)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gly | $2{,}36.10^{-3}$ | $1{,}94.10^{-3}$ | $21{,}5.10^{-4}$ | $-0{,}123$ | $-0{,}072$ | 2,24 | 2,23 |
| Glu | $2{,}86.10^{-2}$ | $5{,}86.10^{-2}$ | $43{,}6.10^{-3}$ | $-0{,}401$ | $-0{,}332$ | 6,77 | 2,23 |

Le tableau 5 nous montre que dans le cas de la glutamine, la différence est prononcée, tandis que dans le cas de la glycine la différence est située à la limite, ce qui s'explique par la grande dispersion des valeurs autour de la ligne de régression.

## CONCLUSIONS

Les valeurs $R_f$ expérimentales sont en concordance avec les valeurs $R_f$ obtenues par calcul — ce qui démontre que la relation (2) s'applique aussi à la chromatographie de réparation sur couche mince de cellulose — dans le cas des aminoacides étudiés.

Les valeurs $R_f$ de ces deux aminoacides — en état libre et en mélange — présentent une différence considérable, (le critérium $t$, pour $\alpha = 0{,}95$), ce qui démontre l'existence d'une interaction entre ces deux aminoacides en mélanges, pendant leur migration sur la couche de cellulose.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 437–445 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 447–454 (1968)

# PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. VIII

## HYDROFLUORIC ACID–HYDROCHLORIC ACID SOLVENTS*

G. POPA

Department of Analytical Chemistry
Bucharest University, Spl. Independenţei, 89

T. NĂŞCUŢIU and V. ILIESCU

The Institute of Atomic Physics
Bucharest, P. O. Box 35

*Received September 18, 1967*

**For determining the possibilities of separation of greater groups of inorganic ions in hydrofluoric media the behaviour of 60 ions in mixtures consisting of organic solvents, 40 % HF and 6 or 10N HCl in different ratios was studied. As organic solvents ethyl-, isopropyl-, n-butyl- or isopentyl alcohols as well as methyl ethyl ketone and methyl n-propyl ketone were used. Some of the studied solvents give good separations of the elements of ammonium and hydrogen sulphide group.**

Mixtures consisting of organic solvents and HCl do not give good separations of the transition elements such as Zr, Hf, Ta, Nb, W, etc., due to their tendency towards hydrolysis and forming of basic or insoluble acids. Due to these phenomena the spots exhibit tails or streaks. Complexing of these ions as complex fluorides prevents the hydrolysis as well as the forming of insoluble acids; hydrochloric acid added to the mixture dissolves some of the fluorides. From this competition precious separations may result, much more efficient than those obtained with hydrochloric solvents alone.

In inorganic chromatography the hydrofluoric solvents were rarely used. Thus Burstall *et al.*[1] and then Wells *et al.*[2] used solvents consisting of methyl ethyl ketone and variable amounts of water for separating niobium and tantalum. Agrinier[3] isolated tantalum, niobium and titanum from ores by using a solvent consisting of acetone, butyl alcohol, water and hydrofluoric acid. Lederer[4] used a solvent composed of acetone, water and hydrofluoric acid in a ratio 80 : 15 : 5 to separate $UX_I$ from UZ. The mixture consisting of butyl alcohol, 12N HCl, 20N HF, and $H_2O$ in the ratio 50 : 25 : 1 : 24 proved suitable for the separation of protactinium from tantalum and niobium.[5]

---

* Note VII in Revue Roumaine de Chimie (in press).

[1] F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams and G. A. Wood, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1497.

[2] E. C. Hunt, A. A. North and R. A. Wells, *Analyst*, **80**, 172 (1955).

[3] H. Agrinier, "Application de la chromatographie sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux et les roches". Rapport CEA-R-2791, 1966.

[4] M. Lederer, "Progrès récents de la chromatographie. III$^{e}$ partie", Herman C$^{ie}$, Paris, 1956.

Vernois[6] published a study dealing with the behaviour of Fe, Ti, Bi, Nb, Ta, Zr, Hf, U and Pa in solvents consisting of n-butyl alcohol, 20N HF, 12N HCl and water in various ratios. Lederer[7] studied the behaviour of a greater number of ions in mixtures consisting of butyl alcohol, 40% HF, 10N HCl and water (50 : 1 : 25 : 24) and acetone, 40% HF, 10N HCl and water (90 : 1 : 5 : 4).

In the present study the behaviour of 60 ions in solvents composed of alcohols or ketones, 40% HF and 6N or 10N HCl in various ratios was investigated.

## EXPERIMENTAL PART

*Reagents*: "Merck" hydrofluoric acid of analytical grade; "U. C. Turda" hydrochloric acid of analytical grade; "Reactivul" ethyl alcohol of analytical grade; "Carlo Erba" isopropyl alcohol for chromatography; "Merck" n-butyl alcohol for chromatography; "Carlo Erba" and "UCB" isopentyl alcohol for chromatography; "Reanal" methyl ethyl ketone of analytical grade and "Carlo Erba" methyl n-propyl ketone for chromatography. Metal chlorides, 0.1M solutions in 1N HCl. In the case of Ta, Nb, Zr and Hf, fluorides were used obtained by the evaporation to dryness and redissolution in 20% HF.

*Technique.* The ascending technique on 30 × 30 cm sheets of Whatman No. 1 paper was used. The solutions were pipetted at every 2 cm on the starting line situated at 3 cm distance from the paper edge.

The 60 studied ions were spotted on four chromatograms. After air-drying for one hour, the chromatograms were rolled and placed vertically in a Petri vessel, 27 cm in diameter, situated in a Cropa No. 001–1–2 chromatographic box. The Petri vessel as well as the chromatographic box were paraffined.

The time for equilibrating the paper humidity and the migration time varied according to the solvents used as indicated in table 1.

As soon as the solvent migrated at a distance of 20 cm from the starting line, the chromatograms were removed from the chromatographic box and then dried with warm air. Positioning of the spots was achieved by spraying the chromatograms with the corresponding colour reagents or by counting the radioactivity of every 1 cm piece of the chromatogram.

For each element 2–3 determinations were carried out, the $R_F$ values listed in the tables being average values. The indicated errors never exceeded ± 0.02 $R_F$-units.

## RESULTS AND DISCUSSION

First we studied the influence of alcohols, hydrofluoric and hydrochloric acids concentration on the migration rates of inorganic ions. As organic solvent isopropyl alcohol was used. The proportion of alcohol varied from 90 ml to 75 ml and that of HCl from 5 to 35 ml. HF amount remained constant (5 ml).

---

[5] M. Lederer and J. Vernois, *Compt. rend.*, **244**, 2388 (1957).

[6] J. Vernois, *J. Chromatog.*, **1**, 52 (1958).

[7] A. Grand-Clement, Z. Jakovač, M. Lederer and E. Pluchet, "Paper chromatography of inorganic ions. XVIII. Separations with some solvents containing HF." Proc. Intern. Symposium Microchem., Birmingham Univ., 1958, 231. *Chem. Abstr.*, **54**, 1 [illegible] ([illegible]).

*Table 1*

**Solvent composition, saturation and migration time**

| | Solvent (v : v : v) | Saturation time hours | Migration time hours |
|---|---|---|---|
| 1 | Isopropyl alcohol – 40% HF – 6N HCl<br>60 – 90 : 1 – 20 : 5 – 15 | 13 | 7.5 – 12 |
| 2 | Ethyl alcohol – 40% HF – 6N HCl<br>75 : 5 : 20 | 14 | 6 |
| 3 | Ethyl alcohol – 40% HF – 6N HCl<br>95 : 2 : 5 | 14 | 4.5 |
| 4 | Isopropyl alcohol – 40% HF – 6N HCl<br>75 : 5 : 20 | 10 | 12 |
| 5 | n-Butyl alcohol – 40% HF – 6N HCl<br>75 : 5 : 20 | 10 | 12 |
| 6 | Isopentyl alcohol – 40% HF – 10N HCl<br>80 : 5 : 15 | 10 | 13 |
| 7 | Methyl ethyl ketone – 40% HF – 10N HCl<br>95 : 2 : 3 | 12 | 1.5 |
| 8 | Methyl n-propyl ketone – 40% HF – 10N HCl<br>80 : 5 : 15 | 13 | — |

The obtained results allowed us to draw the conclusion that the organic solvent exhibits a tendency towards retaining the studied ions near the starting line. As the amount of the organic solvent decreases when HCl concentration increases, the inorganic ions will exhibit ever greater migration rates. The ions having a tendency towards formation of complex chlorides or fluorides migrate together with or near the solvent front. The remaining ions have intermediate migration rates and distribute over the rest of the chromatogram. Alkali and alkali-earth ions remain near the starting line, while the ions belonging to ammonium sulphide group distribute along the whole chromatogram (Fig. 1).

In another attempt we maintained constant the amounts of isopropyl alcohol (75 ml) and 6N HCl (15 ml) and varied from 1 up to 20 ml the amount of 40% HF. The results obtained for the relevant elements are shown in figure 2. In this figure one can notice a quite different behaviour of the studied elements. For some of them we observed a minimum $R_F$-value in the solvent with 5 ml HF, while for the others an almost continuous variation of $R_F$-values. Gallium exhibits a peculiar behaviour, its $R_F$-values decreasing steeply from the solvent with 1 ml HF towards that with 15 ml HF. Undoubtedly this fact is due to the competition between the complex fluoride and chloride, the former having a much slower migration rate. The results shown in figure 2 lead us to the conclusion that hydrofluoric acid has a contrary action as compared with the organic solvent and hydrochloric acid.

From the point of view of separation possibilities, the solvent composed of isopropyl alcohol, 40% HF, 6N HCl in 75 : 5 : 15 – 20 ratio is the most efficient since it distributes the inorganic ions more uniformly along the chromatogram.

Influence of the nature of the organic solvent was studied by carrying out developings with isopropyl-, n-butyl and isopentyl alcohols and methyl ethyl and methyl n-propyl ketones.

In the case of alcohols, 6N HCl was used except the case of isopentyl alcohol when 10N HCl was used.

Table 2 shows the composition of the solvents giving the best separations as well as the $R_F$-values obtained. Table 3 illustrates the distribution of the studied ions on the chromatogram. From this table one can notice that the solvents with isopropyl-, n-butyl or isopentyl alcohols distribute the inorganic ions along the whole chromatogram and represent the most suitable solvents for separation of a great number of ions.

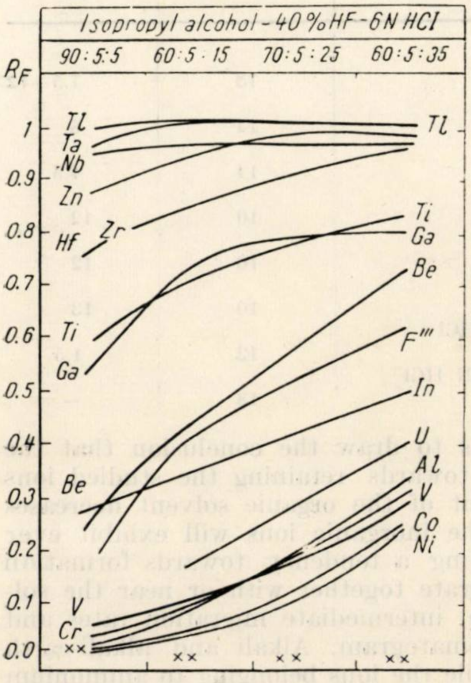


Fig. 1. — Variation of the $R_F$-values in isopropyl alcohol — 40 % HF — 6N HCl ((90 — 60) : 5 : (5 — 35)). ×× = alkali and alkali-earth ions.

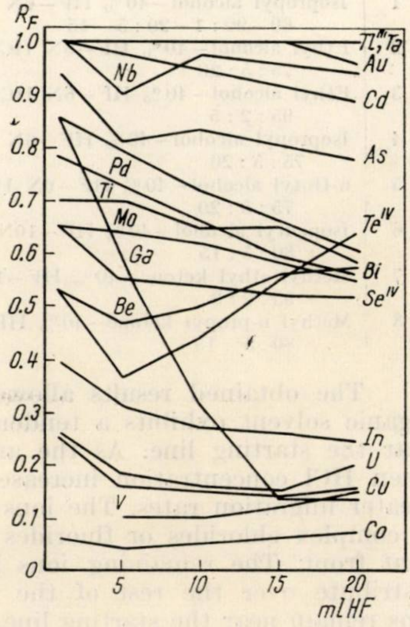


Fig. 2. — Variation of the $R_F$-values of several ions as a function of the HF in isopropyl alcohol — 40 % HF — 6N HCl (75 : (1 — 20) : 15).

Besides the possibilities of separating the elements with a strong tendency towards hydrolysis, the hydrofluoric solvents possess some special qualities as compared to the usual hydrochloric solvents :

a) The hydrofluoric solvents retain the alkali and alkali-earth ions at the starting line and allow the migration of the other ions, especially the transition element ions. The only exception is lithium which has a migration rate great enough but exhibits tailing due to the insolubility of fluoride.

b) The hydrofluoric solvents give good separation of the ammonium sulphide group elements.

The separation of beryllium from aluminium is good enough, but aluminium exhibits tails.

*Table 2*

**$R_F$-values of several inorganic ions in the HF – HCl solvents**

| Substance | Ethyl alcohol – 40% HF – 6N HCl 75 : 5 : 20 | Ethyl alcohol – 40% HF – 6N HCl 95 : 2 : 5 | Isopropyl alcohol – 40% HF – 6N HCl 75 : 5 : 20 | n-Butyl alcohol – 40% HF – 6N HCl 75 : 5 : 20 | Isopentyl alcohol – 40% HF – 10N HCl 80 : 5 : 15 | Methyl ethyl ketone 40% HF – 10N HCl 95 : 2 : 3 | Methyl propyl ketone – 40% HF – 10N HCl 80 : 5 : 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 0.64 T | 0.58 T | 0.38 LS | 0.22 | 0.15 T | 0.00 S | 0.00 S |
| NaCl | 0.00 S | 0.00 | 0.00 | 0.00 S | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| KCl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| RbCl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CsCl | 0.00 S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.07 |
| $CuCl_2$ | 0.45 | 0.38 | 0.25 | 0.19 | 0.23 | 0.33 | 0.59 |
| $AgNO_3$ | 0.00 S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 T | 0.00 S | 0.00 S |
| $H[AuCl_4]$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.97 | 1.00 | 1.00 |
| $BeCl_2$ | 0.80 | 0.66 | 0.60 | 0.35 | 0.20 | 0.66 | 0.27 |
| $MgCl_2$ | 0.00 S | 0.00 | 0.00 S | 0.00 S | 0.00 S | 0.00 S | 0.00 S |
| $CaCl_2$ | 0.00 S | 0.00 | 0.00 S | 0.00 | 0.00 S | 0.00 S | 0.00 S |
| $SrCl_2$ | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $BaCl_2$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $ZnCl_2$ | 0.94 | 0.91 | 0.95 | 0.80 | 0.71 | 0.95 | 0.80 |
| $CdCl_2$ | 0.95 | 0.86 | 1.00 | 0.90 | 0.80 | 1.00 | 1.00 |
| $HgCl_2$ | 0.93 | 0.95 | 0.98 | 0.86 | 0.82 | 1.00 | 0.94 |
| $ScCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $YCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $LaCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $Ce(NO_2)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $PrCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $EuCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $YbCl_3$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $AlCl_3$ | 0.00 S | 0.00 | 0.00 S | 0.10 | 0.01 | 0.00 | 0.05 |
| $GaCl_3$ | 0.55 | 0.30 | 0.55 | 0.28 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| $InCl_3$ | 0.65 | 0.65 | 0.35 | 0.34 | 0.22 | 0.89 | 0.98 |
| $TlCl_3$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| $TiCl_4$ | 0.90 | 0.76 | 0.80 | 0.42 | 0.23 | 0.80 | 0.44 |
| $ZrOCl_2$ | 0.95 0.00 | 0.80 0.00 | 0.85 | 0.45 0.00 | 0.20 | 0.07 |  |
| $HfOCl_2$ | 0.95 0.00 | 0.80 0.00 | 0.85 | 0.45 0.00 | 0.20 | 0.12 |  |
| $Th(NO_3)_4$ | 0.92 | 0.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |  |
| $SnCl_2$ | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.73 | 0.70 | 1.00 | 0.96 |
| $(NH_4)_2SnCl_6$ | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.73 | 0.70 | 1.00 | 0.96 |
| $Pb(NO_3)_2$ | 0.00 S | 0.00 | 0.00 S | 0.00 S | 0.07 LS | 0.42 LS | 0.00 S |
| $NH_4VO_3$ | 0.50 | 0.38 | 0.20 | 0.15 | 0.06 | 0.27 | 0.09 |
| $Na_2HAsO_4$ | 0.90 | 0.85 | 0.81 | 0.75 | 0.60 | 0.95 | 0.95 |
| $SbCl_3$ | 0.70 | 0.60 | 0.58 | 0.55 | 0.67 | 0.95 | 0.96 |
| $SbCl_5$ | 0.70 | 0.60 | 0.58 | 0.50 | 0.67 | 0.95 | 0.96 |
| $BiCl_3$ | 0.85 | 0.78 | 0.75 | 1.00 | 0.95 | 1.00 | 1.00 |

*Table 2 (continued)*

| Substance | Ethyl alcohol — 40% HF — 6N HCl 75 : 5 : 20 | Ethyl alcohol — 40% HF — 6N HCl 95 : 2 : 5 | Isopropyl alcohol — 40% HF — 6N HCl 75 : 5 : 20 | n-Butyl alcohol — 40% HF — 6N HCl 75 : 5 : 20 | Isopentyl alcohol — 40% HF — 10N HCl 80 : 5 : 15 | Methylethylketone 40% HF — 10N HCl 95 : 2 : 3 | Methyl propyl ketone — 40% HF — 10N HCl 80 : 5 : 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $TaF_5$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.89 | 0.83 | 0.98 | 1.00 |
| $NbF_5$ | 0.90 | 0.88 | 0.98 | 0.60 | 0.32 | 0.78 | 0. |
| $CrCl_3$ | | 0.76 | 0.17 | 0.08 | 0.03 | 0.15 | 0.04 |
| $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ | 0.80 | 0.76 | 0.70 | 0.70 | 0.57 | 1.00 | 0.96 |
| $Na_2WO_4$ | 0.81 | | 0.00 | 0.54 | 0.40 | 0.00 | 0.60 |
| $UO_2(NO_3)_2$ | 0.58 | 0.48 | 0.27 | 0.20 | 0.15 | 0.97 | 0.87 |
| $H_2SeO_3$ | 0.73 | 0.67 | 0.60 | 0.75 | 0.56 | | |
| $Na_2SeO_4$ | 0.92 | 0.82 | 0.90 | 0.73 | 0.51 | | |
| $Na_2TeO_3$ | 0.50 | 0.35 | 0.50 | 0.58 | 0.80 | | |
| $H_6TeO_6$ | 0.30 T | 0.15 T | 0.07 T | 0.10 | | | |
| $MnCl_2$ | 0.43 | 0.29 | 0.11 | 0.11 | 0.05 | 0.48 | 0.15 |
| $HReO_4$ | 1.00 | 0.92 | 1.00 | 1.00 | 0.87 | 1.00 | 1.00 |
| $FeCl_3$ | 0.50 | 0.30 LS | 0.70 | 0.18 | 0.90 LS | 1.00 | 1.00 |
| $CoCl_2$ | 0.36 | 0.23 | 0.10 | 0.09 | 0.06 | 0.89 | 0.65 |
| $NiCl_2$ | 0.32 | 0.20 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | 0.07 | 0.03 |
| $H_2PtCl_4$ | 0.92 | 0.85 | 0.87 LS | 0.80 | 0.48 0.65 | 0.78 LS | 0.44 LS |
| $H_2PtCl_6$ | 0.90 | 0.90 | 0.87 LS | 0.80 | 0.65 | 0.78 LS | 0.75 DS |
| $PdCl_2$ | 0.89 | 0.90 | 0.80 | 0.66 | 0.50 | 0.71 | 0.47 |
| $H_2OsO_4$ | 0.91 | 1.00 | 0.90 | 0.82 | 0.04 0.70 | 1.00 | 0.04 |

S — streaking
T — tail
DS — double spot
LS — lengthened spot

Al—Ga—In—Tl group can easily and well enough be separated in hydrofluoric solvents with inferior alcohols. Gallium migrates much slower than the trivalent thallium. At the same time gallium migrates at different rates in comparison with indium, these rates depending on HCl concentration of the solvent. Figure 1 illustrates the separation of the four elements in the solvents consisting of 90—60 ml isopropyl alcohol, 5 ml 40% HF and 5—35 ml 6N HCl.

The elements Al, Cr, V, Mn and Ti which have very similar $R_F$-values in hydrochloric solvents, cannot be separated in hydrofluoric solvents either. Titanium is the only element which migrates appreciably away from the remaining elements of the group.

Nickel and cobalt have very similar $R_F$-values in the alcohol solvents but can be separated very well in ketone solvents, the $R_F$-value of cobalt being greater than that of nickel.

c) The elements of hydrogen sulphide group can be separated in solvents composed of isopropyl alcohol — 40% HF and 6N HCl in a ratio

*Table 3*

**Distribution of several inorganic ions along the chromatogram in HF–HCl solvents**

| $R_F$ | Ethyl alcohol—40 % HF—6N HCl 75 : 5 : 20 | Ethyl alcohol—40 % HF—6N HCl 95 : 2 : 5 | Isopropyl alcohol—40 % HF—6N HCl 75 : 5 : 20 | n-Butyl alcohol—40 % HF—6N HCl 75 : 5 : 20 | Isopentyl alcohol—40 % HF—10N HCl 80 : 5 : 15 | Methyl ethyl ketone—40% HF—10 HCl 95 : 2 : 3 | Methyl n-propyl ketone—40 % HF—10N HCl 80 : 5 : 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 | Au, Tl$^{III}$, Re, Ta | Au, Tl$^{III}$, Os, Ta | Au, Cd, Tl$^{III}$, Re, Ta | Au, Tl$^{III}$, Re, Ta | Ga, Tl$^{III}$ | Au, Cd, Hg$^{II}$, Ga [8] | Au, Cd, Ga, Tl$^{III}$ [11] |
| | | | Hg$^{II}$, Nb | | Au, | Nb | In |
| | Cd, Zr, Hf, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$ | Hg$^{II}$ | Zn, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$ | | Ta | Zn, Sb$^{III}$, Sb$^{V}$, U | Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, As$^{V}$ [10] |
| | Zn, Hg$^{II}$ | Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$ | | | | | Hg$^{II}$ |
| 0.9 | Ti, As$^{V}$, Se$^{VI}$, Pt$^{II,IV}$ | Zn, Re, Pt$^{IV}$, Pd | Se$^{VI}$, Os | Cd, Nb | Fe$^{III}$ | In, Ca | |
| | | Nb | Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$ | | Re | | U |
| | Bi | Cd, As$^{V}$, Pt$^{II}$ | Zr, Hf | Hg$^{II}$ | | | |
| | | | | | Nb | Cu | |
| 0.8 | Be, Mo, W | Zr, Hf, Se$^{VI}$ | Ti, As$^{V}$, Pd | Zn, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$, Os | Cd, Hg$^{II}$, Te$^{IV}$ | Ti | Zn |
| | | Bi | | | | Bi, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$ | |
| | | Ti, Mo | Bi, | As$^{V}$, Se$^{IV}$ | | | Pt$^{IV}$ |
| | Se$^{IV}$ | | | Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, Se$^{VI}$ | | | |
| 0.7 | Sb$^{III}$, Sb$^{V}$ | | Mo, W | Mo | Zn, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, Os | Pd | |
| | | Se$^{IV}$ | | | Sb$^{III}$, Sb$^{V}$ | | Co |
| | In | Be, In | | Pd | Pt$^{IV}$ | Be | |
| | Li | | | | | | |
| 0.6 | | Sb$^{III}$, Sb$^{V}$ | Be, Se$^{IV}$ | Bi | As | | Cu, W |
| | U | Li | Sb$^{III}$, Sb$^{V}$ | Te$^{IV}$ | Mo | | |
| | Ga | | Ga | Sb$^{III}$ | Se$^{IV}$ | | |
| | | | | W | | | |
| 0.5 | V, Te$^{IV}$, Fe | | Te$^{IV}$ | Sb$^{V}$ | Se$^{VI}$, Pd | | |
| | | U | | | Pt$^{II}$ | Mn | Pd |
| | Cu | | | Zr, Hf | | | |
| | Mn | | | | | | Ti, Pt$^{II}$ |
| 0.4 | | | | Ti | W | Pb | Bi |
| | | Cu, V | Li | | | | |
| | Co | Te$^{IV}$ | In | Be | | | |
| | | | | In | | | |
| 0.3 | Te$^{VI}$, Ni | Ga, Fe | | | Bi | | |
| | | Mn | U | Ga | Ag | V | Be |
| | | | Cu | | | | |
| | | Co | | | Cu, Ti | | |
| 0.2 | | Ni | V | Li, Co, U | Be, In, Zr, Hf | | |
| | | | Cr | Fe$^{III}$ | | Cr | Mn |
| | | Te$^{VI}$ | | V | Li, U | | |
| 0.1 | | | Mn, Co | Al, Te$^{VI}$, Mn, Co | | Hf | V |
| | | | Fe$^{III}$, Ni | Cr, Te$^{VI}$, Ni | Pb | Zr, Ni | Cs |
| | | | | | V, Mn, Co | Mg | Al |
| | | | | | Cs, Cr, Ni | | Mg, Cr, Ni, Os |
| 0.0 | Na, K, Rb, Cs, Ag[1] | Na, K, Rb, Cs [2,3] | Na, K, Rb, Cs [4] | Na, K, Rb, Cs [5] | Na, K, Rb, Mg[6] | Li, Na, K, Rb [7] | Li, Na, K, Rb[9] |

[1] Mg, Co, Sr, Ba, Sc, Y, La, Yb, Al, Pb, R.E.

[2] Pb, Os, Nb (S).

[3] Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Al, Pb, R.E.

[4] Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Al, Th, Pb, R.E.

[5] Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Th, Pb, Rh, R.E.

[6] Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Al, Th, R.E.

[7] Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Cs, Al, Th, W, R.E. Tl$^{III}$, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$ Mo, Re, Fe$^{III}$, Os, Ta

[9] Ag, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Pb, R.E.

[10] Sb$^{III}$, Sb$^{V}$, Mo

[11] Re, Te, Nb, Fe

of 90 : 5 : 5. This solvent separates well enough Hg—Cd—As—Mo—Sb—Cu (Pb) and Hg—Cd—Bi—Ag (Pb). Another solvent suitable for the separation of the elements of this group is that consisting of isopentyl alcohol — 40% HF and 10N HCl in a ratio of 80 : 5 : 15. With this solvent we could separate : Au—Cd (Hg) — Sn (Sb) — As — Pt — Bi, Au — $Te^{IV}$, $As^{V}$ — $Se^{IV}$ — Cu.

In the solvents containing small amounts of hydrochloric acid, lead gives streaking or tailing effects due to the precipitation of the corresponding chloride. For this reason, in separating the elements of this group, the precipitation of lead as well as of silver, thallium (I) and tungsten as chlorides and tungstic acid respectively, is recommended.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 455–472 (1968)

# BERECHNUNG DES ÄQUIVALENZPUNKTES IN SUBSTITUTIONS- UND ADDITIONSREAKTIONEN

I. AL. CRIŞAN
vom Lehrstuhl für analytische Chemie der Babeş-Bolyai Universität, Cluj,
str. Arany János, 11

*Eingegangen am 27. Juni 1967*

In der vorliegenden Arbeit werden die allgemeinen Formeln für die einheitliche Berechnung des Äquivalenzpunktes im Falle der Titrimetrie, welche sich auf Additions- und Substitutionsreaktionen stützt, gegeben. Es wird gezeigt, daß alle bis jetzt für die Berechnung des Äquivalenzpunktes verwendeten Formeln im Falle der auf Neutralisationsreaktionen, Komplexbildungsreaktionen und auf Bildung von wenig dissoziierten Verbindungen beruhenden Titrationsreaktionen nur Sonderfälle der neu abgeleiteten Formeln sind.

Alle titrimetrischen, chemischen und physikalisch-chemischen Analysenmethoden haben eine allgemeine Reaktion, oder besser gesagt, ein wahrhaftes Reagenziensystem, „Titrationsreaktion'' genannt, zur Grundlage, wie zum Beispiel:

$$\begin{aligned} m\, D_a E_b + n\, F_d G_e + p\, I_f J_g + qL + rR \rightleftarrows s\, D_h E_i L_j + \\ + \text{ş}\, D_k F_{\ddot{o}} + t\, D_x I_y + \text{ţ}\, D_\gamma R_\delta + u\, E_\varepsilon G_\lambda + \ddot{u}\, F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho + \\ + v\, L_\sigma R_\tau + w\, E + z\, J \end{aligned} \tag{1}$$

für welche man bewiesen hat,[1] daß die Gesamtgleichgewichtskonstante die Form:

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \tag{2}$$

hat, wo $\Pi_D$ und $\Pi_L$ die Produkte sämtlicher Stabilitätskonstanten der teilweise dissoziierten Partner des rechten Gliedes, bzw. des linken Gliedes der Reaktion, jede zur Potenz des jeweiligen stöchiometrischen Faktors, sind.

Da im Falle der Titrationsreaktionen eines der Reagenzien (das titrierte Reagens) in konstanter Menge vorliegt, das titrierende Reagens aber stufenweise zugefügt wird, so wird das Ende der Titrationsreaktion dem Augenblick entsprechen, in welchem das titrierende Agens in einer, dem titrierten Reagens äquivalenten Menge beigefügt wurde. In der allgemeinen angenommenen Sprache der analytischen Chemie wird dieser

---

[1] I. AL. CRIŞAN, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 819 (1967).

Moment *Äquivalenzpunkt* genannt[2] und kann als *Moment, in welchem das stöchiometrische Gleichgewicht der Titrationsreaktion verwirklicht wird*, bestimmt werden. Jeder andere Augenblick der Titration, vor oder nach dem Äquivalenzpunkt, ist ein Moment des nichtstöchiometrischen (verschobenen) Gleichgewichtes der Titrationsreaktion, wenn die Verschiebung des Gleichgewichtes durch den Überschuß an nichtreagierter, titrierter Substanz oder durch Überschuß an titrierendem Reagens hervorgerufen wird.

Das Studium der theoretischen und experimentellen Aspekte, das durch die Notwendigkeit des korrekten Wahrnehmens des Äquivalenzpunktes verlangt wird, bildet ein zentrales Problem der titrimetrischen analytischen Chemie und seine Wichtigkeit wird auch in einer Reihe von modernen Arbeiten hervorgehoben, in welchen auch einige allgemeine Theorien ausgearbeitet wurden[3-48].

---

[2] I.U.P.A.C., Commission on Nomenclature, ,,Recommended Nomenclature of Titrimetric Analysis", Inf. Bul., **26**, August 1966, S. 43.

[3] F. Auerbach und E. Smolczyk, *Z. phys. Chem.* **110**, 65 (1924).

[4] F. L. Hahn und G. Weiler, *Z. analyt. Chem.* **69**, 417 (1926).

[5] F. L. Hahn und M. Frommer, *Z. phys. Chem.* **127**, 1 (1927).

[6] E. Lange und G. Schwartz, *Z. phys. Chem.* **129**, 111 (1927).

[7] F. L. Hahn, M. Frommer und R. Schultze, *Z. phys. Chem.* **133**, 390 (1928).

[8] B. Cavanagh, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 843.

[9] B. Cavanagh, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 855.

[10] F. L. Hahn, *Z. analyt. Chem.* **87**, 263 (1931).

[11] J. Mika, *Z. analyt. Chem.*, **106**, 248 (1936).

[12] J. H. Boulard, *Bull. Soc. chim. France*, **1936**, 408.

[13] A. Ringbom und F. Sundman, *Z. analyt. Chem.*, **116**, 104 (1939).

[14] I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu, *Z. phys. Chem.* **185**, (A), 375 (1939).

[15] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).

[16] D. Lyderson und O. Gjems, *Z. analyt. Chem.*, **138**, 249 (1953).

[17] A. Ringbom und E. Wänninen, *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 153 (1954).

[18] K. B. Jatsimirsky. *Zhur. analit. Khim.*, **10**, 94 (1955).

[19] E. Grunwald, *Analyt. Chem.*, **28**, 1112 (1956).

[20] H. V. Malmstadt und C. B. Roberts, *Analyt. Chem.*, **28**, 1408 (1956).

[21] H. Flaschka und S. Khalafallah, *Z. analyt. Chem.*, **156**, 401 (1957).

[22] J. Jordan und T. G. Alleman, *Analyt. Chem.*, **29**, 9 (1957).

[23] F. L. Hahn, *Z. analyt. Chem.*, **163**, 169 (1958).

[24] C. Liteanu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **9**, 346 (1958).

[25] F. L. Hahn, *Mikrochim. Acta*, **1958**, 395.

[26] N. P. Komar, *Zhur. analit. Khim.*, **14**, 152 (1959).

[27] C. N. Reilley und R. W. Schmid, *Analyt. Chem.*, **31**, 887 (1959).

[28] E. Bishop, *Analyt. Chim. Acta*, **22**, 205 (1960).

[29] C. Liteanu, und D. Cörmöş, *Talanta*, **7**, 18 (1960).

[30] C. Liteanu und D. Cörmöş, *Talanta*, **7**, 25 (1960).

[31] C. Liteanu und D. Cörmöş, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

[32] J. M. Fortuin, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 175 (1961).

[33] C. Liteanu, und D. Cörmöş, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung*, **27**, 9 (1961).

[34] C. Liteanu und M. Mioşcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **5**, (2), 115 (1960).

[35] C. Liteanu und M. Mioşcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **6**, (2), 73 (1961).

[36] H. Thomann, *Z. analyt. Chem.*, **184**, 241 (1961).

[37] S. Bruckenstein und M.M.T.K. Gracias, *Analyt. Chem.*, **34**, 975 (1962).

[38] N. P. Komar und A. A. Bugayewsky, *Dopovidi Acad. Nauk. Ukrain. R.S.R.*, **1962**, 75.

[39] E. A. Poliak, *Zhur analyt. Khim.*, **18**, 687 (1963).

[40] E. A. Poliak, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 788 (1963).

[41] E. Still, *Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.*, **24**, 3 (1964).

[42] C. Liteanu und D. Cörmöş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 361 (1965).

Aus der allgemeinen chemischen Praxis ist bekannt, daß sich während einer chemischen Reaktion einige chemische oder physikalisch-chemische Parameter, welche das reagierende System charakterisieren, ändern. Gleichzeitig wurde bemerkt, daß die Änderung einiger chemischer oder physikalisch-chemischer Parameter in der Nähe oder beim Äquivalenzpunkt am größten ist, eine leicht zu verstehende Tatsache, da der Äquivalenzpunkt oben gerade einen qualitativen Sprung bezeichnet, welcher infolge einer quantitativen Anreicherung (Titration) im titrierten System stattfindet. Der Sprung findet zwischen den, im titrierten System schon vorher vorhandenen und den nach dem Äquivalenzpunkt vorhandenen, qualitativ verschiedenen Zuständen statt, wie z.B.: Säure — Base, Lösung — Niederschlag, nichtkomplexiert — komplexiert, Oxydationsform — Reduktionsform usw.

Auf dieser Grundlage nimmt man den Äquivalenzpunkt wahr, indem man während der Titration eine Eigenschaft $P$ des reagierenden Systems untersucht, welche so gewählt ist, daß diese eine Höchstveränderlichkeit $\Delta P$ im Augenblick der Äquivalenz der Reagenzien aufweist. Praktisch untersucht man die Veränderlichkeit einer Eigenschaft des reagierenden Systems und stellt sie in Funktion der Menge, des dem System hinzugefügten, titrierenden Reagens dar. Die untersuchte Eigenschaft kann die Konzentration eines Partners der Titrationsreaktion, oder eine beliebige Funktion der Konzentration eines oder mehrerer Partner dieser Reaktion sein, wie z.B. die Leitfähigkeit der titrierten Lösung, das elektrochemische Potential usw. Die Menge des beigefügten Reagens drückt man gewöhnlich durch das Volumen der bei der Titration verwendeten Lösung (in cm$^3$ Maßlösung, von bekanntem Titer) oder durch das sogenannte Titrationsstadium (Prozente der titrierten Substanz gegenüber der ursprünglichen der zu titrierenden Substanz, die Titrationsreaktion berücksichtigend) aus. Stellt man die Veränderlichkeit der verfolgten Eigenschaft während der Titration in Abhängigkeit von der Menge des beigefügten Reagens graphisch dar, se erhält man die sogenannte „Titrationskurve''. *Die Punkte der Titrationskurve widerspiegeln eigentlich die verschiedenen Momente der Titration. Das wichtigste Moment der Titration ist jedoch dasjenige in welchem das stöchiometrische Gleichgewicht der Titrationsreaktion entsteht, also das Moment der Äquivalenz der Reagenzien. Der Punkt auf der Titrationskurve der diesem wesentlichen Moment entspricht, ist der eigentliche Äquivalenzpunkt.* Der Äquivalenzpunkt wird also von der Abszisse die der beigefügten Äquivalenzmenge des Reagens entspricht und der Ordinate die der Äquivalenzeigenschaft entspricht wiedergegeben. Demnach, wenn man während der Titration die Ordinate dieses Punktes (mit Hilfe eines Indikators) bestimmen kann, beschränkt sich die praktische Bestimmung des Äquivalenzpunktes auf das Ablesen des Äquivalenzvolumens, so wie man gewöhnlich in der Titrimetrie vorgeht. Man sieht aber, daß das Äquivalenzvolumen den Äquivalenzpunkt nur annähernd be-

---

[43] E. Still und A. Ringbom, *Analyt. Chim. Acta*, **33**, 50 (1965).
[44] D. L. Lyderson, *Z. analyt. Chem.*, **208**, 263 (1965).
[45] E. Still, *Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.* **26**, 1 (1966).
[46] C. Liteanu und E. Hopîrtean, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **11**, (1), 135 (1966).
[47] J. Klas, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3512 (1966).
[48] C. Liteanu und M. Mioşcu, *Z. analyt. Chem.* (im Druck).

stimmt, da es praktisch nur von der Art und Weise wie man die Äquivalenzeigenschaft bestimmt, abhängt. Daher spielt die Äquivalenzeigenschaft in der analytischen Chemie eine sehr wichtige Rolle. Wird jedoch angenommen — wie weiter unten — daß in einer Titration genau die dem Äquivalenzmoment entsprechende Reagensmenge zugefügt wurde, also daß die Abszisse des Äquivalenzpunktes (Äquivalenzvolumen usw.) bekannt ist, beschränkt sich die Bestimmung des Äquivalenzpunktes auf die Bestimmung der Äquivalenzeigenschaft, also auf die Bestimmung der Ordinate des Äquivalenzpunktes. Dieses kann entweder experimentell, oder die Reaktionsgleichgewichte der Titration berücksichtigend, mathematisch bestimmt werden.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß man für die richtige Wahrnehmung des Äquivalenzpunktes zwei Parameter kennen muß :

— *Den Wert der Eigenschaft beim Äquivalenzpunkt.* Vom Wert der beim Äquivalenzpunkt untersuchten Eigenschaft (mit $P_e$ bezeichnet) hängt die richtige Wahl des Momentes ab, in dem man die Titration unterbricht, also die richtige Wahl des chemischen oder physikalisch-chemischen Systems zum Anzeigen des Titrationsendes. Mit anderen Worten, die Genauigkeit der Titration hängt von der Kenntnis des $P_e$-Wertes ab, weil die Titration umso genauer sein wird je kleiner die Differenz $|P_e - P_{\text{Anzeiger}}|$ ist.

— *Den Wert des Eigenschaftssprunges $\Delta P$ in der Nähe und beim Äquivalenzpunkt.* Von der Größe des Eigenschaftssprunges hängt die Präzision der Titration ab : je größer $\Delta P$ ist, umso leichter und präziser kann man den Äquivalenzpunkt wahrnehmen.

Im nachfolgenden wird die einheitliche Berechnung des Äquivalenzpunktes studiert. In einer anderen Arbeit folgt die Ausführung des Problems des Eigenschaftssprunges.

**Allgemeiner Fall.** Für die Reaktion (1) hat das Massenwirkungsgesetz folgenden Ausdruck :

$$K = \frac{[D_hE_iL_j]^{s}\,[D_kF_\delta]^{s}\,[D_xI_y]^{t}\,[D_\gamma R_\delta]^{t}\,[E_\varepsilon G_\lambda]^{u}\,[F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]^{\ddot{u}}\,[L_\sigma R_\tau]^{v}\,[E]^{w}\,[J]^{z}}{[D_aE_b]^{m}\,[F_dG_e]^{n}\,[I_fJ_g]^{p}\,[L]^{q}\,[R]^{r}} \tag{3}$$

Bezeichnet man mit $c_R$ die Gleichgewichtskonzentration eines Hauptreagens (titriertes oder titrierendes Reagens), wie z.B. des Reagens $R$, und mit $c_P$ die Gleichgewichtskonzentration eines Hauptproduktes der Titrationsreaktion, z.B. des Reaktionsproduktes $D_\gamma R_\delta$, so kann man mit Hilfe der Stöchiometrie der Reaktion (1) alle Gleichgewichtskonzentrationen aller anderen Reagenzien (die als sekundär angenommen wurden) und Reaktionsprodukte (die als sekundär betrachtet wurden) in Funktion von $c_R$ und $c_P$ ausdrücken. Somit kann man für das stöchiometrische Gleichgewicht der Reaktion folgenden Ausdruck angeben :

$$[\text{Sekundäres Reagens}]_{\text{nichtreagiert}} = \frac{\eta}{r} \cdot c_R \tag{4}$$

$$[\text{Sekundäres Reaktionsprodukt}]_{\text{gebildet}} = \frac{\varkappa}{t} \cdot c_P \tag{5}$$

wo:

$$\eta = m,\ n,\ p \text{ oder } q \tag{6}$$

$$\varkappa = s,\ ș,\ t,\ u,\ ü,\ v,\ w \text{ oder } z \tag{7}$$

Wenn alle Gleichgewichtskonzentrationen der sekundären Reagenzien und der sekundären Reaktionsprodukte mit Hilfe der Gleichungen (4) und (5) ausgedrückt und dann in Formel (3) eingesetzt werden, dann erfolgt nach der Ausführung der Operationen und dem Ordnen der Glieder, weil:

$$K = \frac{s^s ș^ș t^t u^u ü^ü v^v w^w z^z \cdot r^{m+n+p+q} \cdot c_P^{s+ș+t+ț+u+ü+v+w+z}}{m^m n^n p^p q^q \cdot ț^{s+ș+t+u+ü+v+w+z} \cdot c_R^{m+n+p+q+r}} \tag{8}$$

Der Ausdruck (8) ist die allgemeine Formel, welche den Zusammenhang zwischen der Gesamtgleichgewichtskonstante $K$ der Titrationsreaktion (1) und den Gleichgewichtskonzentrationen $c_R$ und $c_P$ der Reagenzien und der Reaktionsprodukte widerspiegelt und daher kann man den Ausdruck noch wie folgt schreiben:

$$K = \varphi(c_R,\ c_P) \tag{9}$$

Untersucht man diesen Ausdruck aufmerksam, so bemerkt man, daß er leicht für jedwelche chemische Reaktion verallgemeinert werden kann, folglich:

$$K = \frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma L} \cdot c_P^{S_p + \Sigma D}}{S_L \cdot S_p^{\Sigma D} \cdot c_R^{S_r + \Sigma L}} \tag{10}$$

wo:

— $S_d$ das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reaktionsprodukte, jeder zu seiner Potenz erhoben (Hier ist $S_d = s^s ș^ș t^t u^u ü^ü v^v w^w z^z$);

— $S_L$ das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reagenzien, jeder zu seiner Potenz erhoben ($S_L = m^m n^n p^p q^q$);

— $S_r$ der stöchiometrische Koeffizient des Hauptreagens (hier $S_r = r$);

— $S_p$ der stöchiometrische Koeffizient des Hauptproduktes der Reaktion (hier $S_p = ț$):

— $\Sigma_L$ die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reagenzien der Reaktion (hier $\Sigma_L = m + n + p + q$);

— $\Sigma_D$ die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reaktionsprodukte (hier $\Sigma_D = s + ș + t + u + ü + v + w + z$) ist.

Bezeichnet man mit $S_0$ das stöchiometrische Verhältnis

$$S_0 = \frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma L}}{S_L \cdot S_p^{\Sigma D}} \tag{11}$$

so schreibt man noch:

$$K = \frac{S_0 \cdot c_P^{S_p + \Sigma D}}{c_R^{S_r + \Sigma L}} \tag{12}$$

Die Formeln (10) und (12) können als neue Ausdrücke des Massenwirkungsgesetzes und zwar als verallgemeinerte Form angesehen werden.

Die Gleichung (12) kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$K \cdot c_R^{S_r+\Sigma_L} - S_0 \cdot c_P^{S_p+\Sigma_D} = 0 \tag{13}$$

Man sieht, daß dieser Ausdruck eigentlich *die allgemeine Gleichung der Gleichgewichtskonzentrationen eines Hauptreagens oder eines Hauptproduktes der Reaktion in irgendeiner Reaktion ist.* Als solche kann man sie auf alle komplexen Substitutions- und Additionsreaktionen anwenden. Es ist ersichtlich, daß man in jedem konkreten Fall eine vereinfachte für den Fall spezifische Gleichung erhält. Man sieht gleichzeitig, daß das Spezifische jeder konkreten Reaktion in den Gleichgewichtskonzentrationen, der Stöchiometrie der Reaktion und der Gesamtgleichgewichtskonstante widerspiegelt wird.

Da in den Titrationsreaktionen, welche sich auf Substitutions- und Additionsreaktionen stützen, die untersuchte Eigenschaft die Konzentration eines Reaktionspartners ist, so ist:

$$P_e = c_R \tag{14}$$

oder:

$$P_e = c_P \tag{15}$$

und die untersuchte Konzentration ausdrückend, erhält man sofort den Wert der Eigenschaft $P_e$ beim Äquivalenzpunkt. Auf diese Weise kann man aus (2) und (10) folgendes Ausdrücken:

$$c_R = \sqrt[S_r+\Sigma_L]{\frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma_D} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \tag{16}$$

oder:

$$c_P = \sqrt[S_p+\Sigma_L]{\frac{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma_D} \cdot \Pi_D}{S_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}} \tag{17}$$

**Der Fall des Lösungsmittels als Titrationsreaktionspartner.** Ein ganz besonderer Fall der Titrationsreaktionen ist jener, in welchem einer der Reaktionspartner das verwendete Lösungsmittel ist. Um nicht zu falschen Schlußfolgerungen zu kommen, ist es günstig, in Formel (10) die Konzentration $c$ der Lösungsmittelmoleküle auszudrücken. Dafür genügt es die Gleichgewichtskonzentrationen der Partner der Reaktion (1) mit Hilfe der Gleichungen (4) und (5), wie oben, mit Ausnahme jener des betreffenden Lösungsmittels, auszudrücken.

— Nimmt man an, daß eines der Reagenzien der Reaktion (1) das Lösungsmittel ist, und führt man die nötigen Ableitungen aus, so erhält man:

$$K = \frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma_D}}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma'_L} \cdot c^s} = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \tag{18}$$

wobei $s$ der stöchiometrische Koeffizient in der Reaktion (1) ist, während:

$$\Sigma'_L = \Sigma_L - s \tag{19}$$

und :

$$S'_L = \frac{S_L}{s^s} \tag{20}$$

(in diesem Fall ist $S_r \neq s$).

Weil man in der Titrimetrie gewöhnlich mit 0,1 M oder verdünnteren Lösungen arbeitet, kann man die Annäherung :

$$c \approx \text{konstant} \tag{21}$$

zulassen, berücksichtigt man, daß für ein beliebiges ionolytisches Lösungsmittel die Beziehungen :

$$K_{\text{Stabilität}} = \frac{c}{P_{\text{Lösungsmittel}}} = c \cdot K_{\text{Lösungsmittel}} \tag{22}$$

$$K_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{1}{P_{\text{Lösungsmittel}}} \tag{23}$$

$$K_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{K_{\text{Stabilität}}}{c} \tag{24}$$

geschrieben werden (wobei $K_{\text{Stabilität}}$ die Stabilitätskonstante, $P_{\text{Lösungsmittel}}$ das Ionenprodukt des Lösungsmittel und $K_{\text{Lösungsmittel}}$ der Kehrwert des Ionenproduktes des Lösungsmittel ist). Die Gleichung (18) kann auch noch folgendermaßen geschrieben werden :

$$\frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma_D}}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma'_L}} = \frac{\Pi_D}{\Pi'_L} \tag{25}$$

wobei $\Pi'_L$ die obige Bedeutung hat, mit dem Unterschied, daß anstatt der Stabilitätskonstante des Lösungsmittels, der Kehrwert des Ionenproduktes des betreffenden Lösungsmittels verwendet wird (z.B. für Wasser wird anstatt der Stabilitätskonstante der Wert $K_{H_2O} = 1/P_{H_2O} = 10^{14}$ (22°) verwendet; hier ist $P_{H_2O}$ das Ionenprodukt des Wassers).

Aus Formel (25) erhält man sofort die gesuchte Konzentration für den Fall, in welchem das Lösungsmittel eines der Reagenzien der Titrationsreaktion (1) ist :

$$c_R = \sqrt[S_r+\Sigma'_L]{\frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma_D} \cdot \Pi'_L}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \tag{26}$$

und :

$$c_P = \sqrt[S_p+\Sigma_D]{\frac{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma'_L} \cdot \Pi_D}{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot \Pi'_L}} \tag{27}$$

— Betrachtet man, daß in Reaktion (1) eines der Reaktionsprodukte das verwendete Lösungsmittel ist, so erhält man durch eine ähnliche Ableitung:

$$\frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma'_D} \cdot c^s}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma_L}} = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \tag{28}$$

wobei;

$$\Sigma'_D = \Sigma_D - s \tag{29}$$

und:

$$S'_D = \frac{S_D}{s^s} \tag{30}$$

(in diesem Fall ist $S_p \neq s$). Indem man in diesem Fall die Annäherung (21) zuläßt, erhält man:

$$\frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma'_D}}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma_L}} = \frac{\Pi'_D}{\Pi_L} \tag{31}$$

wo $\Pi'_D$ die obige Bedeutung hat, mit dem Unterschied, daß anstatt der Stabilitätskonstanten der Kehrwert des Ionenproduktes des Lösungsmittels steht, wie auch im Falle $\Pi'_L$.

Aus Formel (31) kann man sofort die gesuchte Konzentration erhalten, falls das Lösungsmittel eines der Produkte der Titrationsreaktion ist:

$$c_r = \sqrt[S_r+\Sigma_L]{\frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_P^{S_p+\Sigma'_D} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_P^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}} \tag{32}$$

und:

$$c_P = \sqrt[S_p+\Sigma_D]{\frac{S_L \cdot S_P^{\Sigma'_D} \cdot c_R^{S_r+\Sigma_L} \cdot \Pi'_D}{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}} \tag{33}$$

Außer diesem allgemeinen Fall des Teilnehmens des Lösungsmittels an der Titrationsreaktion (1) muß man noch einen anderen Fall (Sonderfall) in Betracht ziehen, welcher aber in der chemischen Analyse oft vorkommt und zwar den Fall, in welchem man in Reaktionsverlauf die Konzentrationsänderung jenes Ions des Lösungsmittels, welches aus der Titrationsreaktion einer anderen, teilweise dissoziierten Verbindung entstammt, untersucht. In solchen Fällen kann man folgenden Ausdruck verwenden:

$$K_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{1}{c_c \cdot c_a} = K_s \tag{34}$$

wo $c_c$ und $c_a$ die Gleichgewichtskonzentrationen der Lösungsmittelionen sind. Annehmend, daß an der Titrationsreaktion das Anion des Lösungsmittels direkt teilnimmt, man aber im Titrationsverlauf die Konzentration des Kations des Lösungsmittels untersucht, so kann man $c_c$ folgenderweise berechnen:

— für den Fall, in welchem das Anion des Lösungsmittels ein Reagens der Reaktion (1) ist kann man:

$$c_a = c_R \tag{35}$$

annehmen und nachdem man $c_a$ aus (34) ausdrückt und in (31) einsetzt, erhält man:

$$c_c = \sqrt[s_r + \Sigma_L]{\frac{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_P^{s_p + \Sigma'_D} \cdot K_s^{s_r + \Sigma_L} \cdot \Pi_L}} \tag{36}$$

(Hier ist das Lösungsmittel ein Reaktionsprodukt).

— für den Fall, in welchem das Anion des Lösungsmittels ein Produkt der Reaktion (1) ist, kann man:

$$c_a = c_P \tag{37}$$

annehmen und nachdem man $c_a$ aus (34) ausdrückt und in (25) einsetzt, erhält man:

$$c_c = \sqrt[s_p + \Sigma_D]{\frac{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_R^{s_r + \Sigma'_L} \cdot K_s^{s_p + \Sigma_D} \cdot \Pi_D}{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot \Pi'_L}} \tag{38}$$

Hier ist das Lösungsmittel ein Reagens der Reaktion).

**Spezialfall.** In manchen Fällen untersucht man im Titrationsverlauf die Konzentration eines, an einem Vorgleichgewicht teilnehmenden Reagens (z.B. die Konzentration der aus einer schwachen Säure stammenden Wasserstoffionen usw.). Da in solchen Fällen die obenstehenden, allgemeinen Formeln nur die Konzentration der teilweise dissoziierten Moleküle, aus welchen das untersuchte Reagens besteht, beim Äquivalenzpunkt ausdrückt, muß man auch die Bildungsreaktion dieser Moleküle beachten. Untersucht man somit die Konzentration des Reagens $T$ (mit $c_r$ bezeichnet), welches an dem Vorgleichgewicht:

$$iS + jT + kU + \ldots + lV \rightleftharpoons S_i\, T_j\, U_k \ldots V_l \tag{39}$$

teilnimmt, verknüpft mit Reaktion (1), für welche:

$$K_o = \frac{[S_i\, T_j\, U_k \ldots V_l]}{[S]^i\,[T]^j\,[U]^k \ldots [V]^l} \tag{40}$$

ist es nützlich alle Gleichgewichtskonzentrationen der übrigen Reagenzien des Vorgleichgewichts (welche als verknüpfte sekundäre Reagenzien betrachtet wurden) in Funktion der Konzentration eines von ihnen, zum Beispiel in Funktion des Reagens $S$ (mit $c_e$ bezeichnet), auszudrücken, und dabei folgende Beziehung zu betrachten:

$$[\text{verknüpftes Sekundärreagens}] = \frac{w}{u} \cdot c_e \tag{41}$$

in welcher $w$ der stöchiometrische Koeffizient jedwelchen anderen verknüpften sekundären Reagens (hier $w = k, \ldots, l$) und $u$ der stöchiometrische Koeffizient des verknüpften sekundären Reagens, als dessen Funktion die Gleichgewichtskonzentrationen der anderen verknüpften Nebenreagenzien des Vorgleichgewichtes ausgedrückt werden, ist (hier ist $u = i$). Wenn man nun alle Gleichgewichtskonzentrationen der verknüpften sekundären Reagenzien — mit Ausnahme der des verfolgten Reagens — in Funktion von $c_e$ ausdrückt, erhält man, nach ihrem Einsetzen in Formel (40), dem Ordnen der Glieder und beachtend, daß:

$$[S_i\ T_j\ U_k \ldots V_l] = c_R \qquad (42)$$

$$c_e = c_P \qquad (43)$$

oder:

$$[S_i\ T_j\ U_k \ldots V_l] = c_P \qquad (44)$$

$$c_e = c_R \qquad (45)$$

nachstehende verallgemeinerte Ausdrücke:

— für den Fall, in dem man die Gleichungen (42) und (43) annimmt, also wenn das im Reaktionsverlauf untersuchte Reagens einem teilweise dissoziierten Reagens der Reaktion (1) entstammt:

$$K_o = \frac{u^{\sigma} \cdot c_R}{s_o \cdot c_P^{\sigma + u} \cdot c_r^{j}} \qquad (46)$$

wo $j$ der stöchiometrische Koeffizient des verknüpften Reagens, das im Reaktionsverlauf untersucht wird, ist;

— für den Fall in dem man die Gleichungen (44) und (45) annimmt, also wenn das verfolgte Reagens einem teilweise dissoziierten Produkt der Reaktion (1) entstammt:

$$K_o = \frac{u^{\sigma} \cdot c_P}{s_o \cdot c_R^{\sigma + u} \cdot c_r^{j}} \qquad (47)$$

In den Ausdrücken (46) und (47) ist $\sigma$ die Summe sämtlicher stöchiometrischer Koeffizienten der verknüpften sekundären Reagenzien des Vorgleichgewichtes (39) (hier ist $\sigma = k + \ldots + l$), und $s_o$ ist das Produkt sämtlicher Koeffizienten der verknüpften sekundären Reagenzien des Vorgleichgewichts (39) jeder zu seiner Potenz (hier ist $s_o = k^k \ldots l^l$).

Drückt man $c_R$ aus (46) und $c_P$ aus (47) aus und setzt man sie mit ihren entsprechenden Werten aus den Formeln (16), (17), (26), (27), (32) und (33) gleich, so erhält man nach dem Ordnen der Glieder folgendes:

a) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Reagens der Reaktion (1) teilnimmt:

$$c_r = \sqrt[j(S_r + \Sigma_L)]{\frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot u^{\sigma(S_r + \Sigma_L)} \cdot c_P^{S_p + \Sigma_D - \sigma - u} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot s_o^{S_r + \Sigma_L} \cdot K_o^{S_r + \Sigma_L} \cdot \Pi_D}} \qquad (48)$$

b) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Reaktionsproduktes der Reaktion (1) teilnimmt:

$$c_r = \sqrt[j(S_p + \Sigma_D)]{\frac{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot u^{\sigma(S_p + \Sigma_D)} \cdot c_R^{S_r + \Sigma_L - \sigma - u} \cdot \Pi_D}{S_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot s_o^{S_p + \Sigma_D} \cdot \Pi_L \cdot K_o^{S_p + \Sigma_D}}} \tag{49}$$

c) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Reagens der Reaktion (1) teilnimmt, wenn das Lösungsmittel ein Reagens der Reaktion (1) ist:

$$c_r = \sqrt[j(S_r + \Sigma'_L)]{\frac{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot u^{\sigma(S_r + \Sigma_L)} \cdot c_P^{S_p + \Sigma_D - \sigma - u} \cdot \Pi'_L}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot s_o^{S_r + \Sigma'_L} \cdot \Pi_D \cdot K_o^{S_r + \Sigma'_L}}} \tag{50}$$

d) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Reaktionsproduktes der Reaktion (1) teilnimmt, wenn das Lösungsmittel ein Reagens der Reaktion (1) ist:

$$c_r = \sqrt[j(S_p + \Sigma_D)]{\frac{S'_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot u^{\sigma(S_p + \Sigma_D)} \cdot c_R^{S_r + \Sigma'_L - \sigma - u} \cdot \Pi_D}{S_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot s_o^{S_p + \Sigma_D} \cdot \Pi'_L \cdot K_o^{S_p + \Sigma_D}}} \tag{51}$$

e) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Reagens der Reaktion (1) teilnimmt, wenn das Lösungsmittel ein Produkt der Reaktion (1) ist:

$$c_r = \sqrt[j(S_r + \Sigma_L)]{\frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot u^{\sigma(S_r + \Sigma_L)} \cdot c_p^{S_p + \Sigma'_D - \sigma - u} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot s_o^{S_r + \Sigma_L} \cdot \Pi'_D \cdot K_o^{S_r + \Sigma_L}}} \tag{52}$$

f) Für ein Reagens, das an einem Vorgleichgewicht eines Produktes der Reaktion (1) teilnimmt, wenn das Lösungsmittel ebenfalls ein Produkt der Reaktion (1) ist:

$$c_r = \sqrt[j(S_p + \Sigma'_D)]{\frac{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot u^{\sigma(S_p + \Sigma'_D)} \cdot c_R^{S_r + \Sigma_L - \sigma - u} \cdot \Pi'_D}{S'_d \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot s_o^{S_p + \Sigma'_D} \cdot \Pi_L \cdot K_o^{S_p + \Sigma'_D}}} \tag{53}$$

**Sonderfälle.** Die oben abgeleiteten, allgemeinen Formeln kann man auf alle Arten von chemischen Reaktionen anwenden, mit der Bedingung, daß man jedesmal den untersuchten, konkreten Fall berücksichtigt. Offenbar vereinfachen sich diese allgemeinen Formeln in jedem Fall in Funktion der Arbeitsbedingungen.

In der chemischen Analyse sind die gegenwärtig verwendeten, einfachsten Arten von Titrationsreaktionen folgende:

1. *Die Titration der starken Säuren mit starken Basen und der starken Basen mit starken Säuren.* Die Titrationsreaktion ist in diesem Fall:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \tag{54}$$

Wendet man auf Reaktion (54) die Formel (32) an, so erhält man:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1}{K_{H_2O}}} \tag{55}$$

welche noch, wie folgt, geschrieben werden kann:

$$[H^+] = \sqrt{P_{H_2O}} = 10^{-7}\ (22°) \tag{56}$$

Man sieht, daß im Falle der Titration der starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt, der pH-Wert beim Äquivalenzpunkt der aus den klassischen und modernen Abhandlungen der analytischen Chemie bekannt ist.

Gleichzeitig muß die Tatsache unterstrichen werden, daß es bei der Titration der konzentrierten Lösungen von starken Säuren und starken Basen, notwendig ist, die Gesamtkonzentration der Lösungsmittelmoleküle (hier der Wassermoleküle) zu kennen und sie in die Berechnungen einzusetzen, weil die Annäherung (21) nicht mehr gültig ist. Offenbar ist, daß in diesem Fall auch der pH-Wert des Äquivalenzpunktes etwas von dem als 7 bekannten Wert abweichen wird.

Formel (55) zeigt aber auch die Tatsache, daß der Wert der Konzentration eines Reaktionspartners beim Äquivalenzpunkt, nur in einem einzigen Fall praktisch nicht von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängt und zwar in dem Fall, in welchem die Titrationsreaktion eben die Bildungsreaktion des verwendeten Lösungsmittels (hier des Wassers) ist. Diese Schlußfolgerung hat eine ganz besondere Bedeutung für die titrimetrische chemische Analyse und diese muß bei allen Titrationen, die in teilweise dissoziierten Lösungsmitteln ausgeführt werden, beachtet werden, wie z.B.:

— flüssiges Ammoniak:

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightleftharpoons 2\,NH_3 \tag{57}$$

— wasserfreie Essigsäure:

$$CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons 2\,CH_3COOH \tag{58}$$

— flüssiges Schwefeldioxyd:

$$SO_2^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons 2\,SO_2 \tag{59}$$

oder andere Lösungsmittel (Methylalkohol, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure usw.), welche gegenwärtig in der chemischen Analyse immer häufiger verwendet werden. In allen anderen Fällen, in welchen die Titrationsreaktion nicht nur eine Additionsreaktion zwischen den Ionen des verwendeten Lösungsmittels ist, hängt der Wert der Konzentration eines Reaktionspartners beim Äquivalenzpunkt auch von der Konzentration der verwendeten Lösungen, bzw. von der Konzentration der, durch die Titrationsreaktion erhaltenen Substanz ab.

Gleichzeitig sieht man auch die Tatsache, daß die Formel (56), welche gewöhnlich für die Berechnung des neutralen pH-Wertes und jenem der Äquivalenz bei den Titrationen der starken Säuren und starken Basen mit starken Basen und starken Säuren verwendet wird, eigentlich nur ein Sonderfall der allgemeinen Formel (32) ist. Im Falle der Titrationen kann sie nur in dem Maße verwendet werden, in welchem die Annäherung (21) gültig ist.

2. *Die Titration der schwachen Basen mit starken Säuren.* In diesem Fall ist die Titrationsreaktion folgende:

$$B(OH)_r + r\,H^+ \rightleftharpoons r\,H_2O + B^{r+} \tag{60}$$

für welche die Formel (32) folgenden Ausdruck erhält:

$$[H^+] = \sqrt[r+1]{\frac{r \cdot c_{B^{r+}} \cdot K_{B(OH)_r}}{K^r_{H_2O}}} \tag{61}$$

Wenn die titrierte Substanz eine einwertige Base ist, wie z.B.:

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons H_2O + B^+ \tag{62}$$

erhält man nach Anwendung der Formel (32):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_{B^+} \cdot K_{BOH}}{K_{H_2O}}} \tag{63}$$

Die Gleichung (63) kann man noch folgendermaßen schreiben:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_{B^+} \cdot P_{H_2O}}{k_{BOH}}} \tag{64}$$

(hier ist $k_{BOH}$ die Dissoziationskonstante der schwachen Base BOH). Mit anderen Worten, erhält man die klassische Formel der Berechnung der Konzentration der Wasserstoffionen bei der Hydrolyse eines Salzes der Art AB (das aus einer starken Säure und einer schwachen Base erhalten wurde, wie z.B. $NH_4Cl$) und welche gewöhnlich für die Berechnung der Konzentration der Wasserstoffionen beim Äquivalenzpunkt dieser Titrationsart verwendet wird. Als solche ist Formel (64) ebenfalls ein Sonderfall des Ausdrucks (32) und ist nur in jenen Grenzen gültig, in welchen man die Annäherung (21) annehmen kann.

3. *Die Titration der schwachen Säuren mit starken Basen.* Die zu Grunde liegende Titrationsreaktion ist:

$$H_rA + r\,HO^- \rightleftharpoons r\,H_2O + A^{r-} \tag{65}$$

für welche die Formel (36) folgenden Ausdruck erhält:

$$[H^+] = \sqrt[r+1]{\frac{r^{r-1}}{c_{A^{r-}} \cdot K_{H_2O} \cdot K_{H_rA}}} \tag{66}$$

weil in diesem Fall:

$$c_c = [H^+] \tag{67}$$

Wenn die titrierte Substanz eine einbasische Säure, wie z.B.:

$$HA + HO^- \rightleftharpoons H_2O + A^- \quad (68)$$

ist, so erhält man nach Anwenden der Formel (36):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1}{c_{A^-} \cdot K_{H_2O} \cdot K_{HA}}} \quad (69)$$

Die Gleichung (79) kann noch, wie folgt, geschrieben werden:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot k_{HA}}{c_{A^-}}} \quad (70)$$

(Hier ist $k_{HA}$ die Dissoziationskonstante der schwachen Säure HA). Der Ausdruck (70) ist gerade die klassische Formel, durch welche man die Konzentration der Wasserstoffionen bei der Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure HA und einer starken Base, wie z.B. $CH_3COONa$, berechnet. Diese Formel wird gewöhnlich bei der Berechnung der Konzentration der Wasserstoffionen beim Äquivalenzpunkt der Titration einer schwachen Säure HA mit einer starken Base verwendet. Als solche ist Formel (70) ein Sonderfall des allgemeinen Ausdrucks (36) und gültig nur innerhalb der Grenzen, in welchen man die Annäherung (21) annehmen kann und in Abwesenheit der Säuren und Basen.

4. *Die Titration der schwachen Säuren mit schwachen Basen und der schwachen Basen mit schwachen Säuren.* Eine solche Titrationsreaktion ist:

$$m\, B(OH)_b + n\, H_jA \rightleftharpoons s\, H_2O + mB^{b+} + n\, A^{j-} \quad (71)$$

für welche man Formel (52) verwenden kann; man erhält:

$$[H^+] = \sqrt[j(m+n)]{\frac{c_{A^{j-}}^{m+n-1} \cdot K_{B(OH)_b}^{m}}{K_{H_2O}^{S} \cdot K_{H_jA}^{m}}} \quad (72)$$

(hier wurde als Hauptreagens die schwache Säure $H_jA$ und als Hauptprodukt der Reaktion das Anion $A^{j-}$ betrachtet). Im Falle, in welchem die schwache Säure und die schwache Base einwertig sind, wie z.B.:

$$BOH + HA \rightleftharpoons H_2O + B^+ + A^- \quad (73)$$

vereinfacht sich die Formel (72) und man erhält:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_{A^-} \cdot K_{BOH}}{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}} \quad (74)$$

(Hier sind $K_{BOH}$ und $K_{HA}$ Stabilitätskonstanten.) Für den Fall:

$$c_{A^-} = 1 \quad (75)$$

wird der Ausdruck (74):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{BOH}}{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}} \quad (76)$$

Die Gleichung (76) kann noch folgendermaßen geschrieben werden:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot k_{HA}}{k_{BOH}}} \tag{77}$$

(in welcher $k_{HA}$ und $k_{BOH}$ die Dissoziationskonstanten der schwachen Säure HA und der schwachen Base BOH sind und $P_{H_2O}$ das Ionenprodukt des Wassers ist). Der Ausdruck (77) ist die klassische Formel mit welcher man die Konzentration der Wasserstoffionen bei der Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure und einer schwachen Base berechnen kann. Diese Formel wird gewöhnlich für die Berechnung der Konzentration der Wasserstoffionen beim Äquivalenzpunkt der Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base und umgekehrt, verwendet. Als solche ist Formel (77) nur ein Sonderfall und ist nur für den Fall der Gleichung (75) gültig und in den Grenzen in welchen man die Annäherung (21) annehmen kann.

5. *Die Titration welche sich auf Reaktionen mit Komplexbildungen in Stufen stützt* (*Komplexbildungstitration oder klassische Komplexometrie*). Im allgemeinen kann man die Titrationen welche sich auf Reaktionen mit Komplexbildung in Stufen stützen, in zwei große Gruppen einteilen:

A. Komplexometrische Titrationen, welche sich auf Additionsreaktionen stützen, wie z.B.:

$$p\,P + r\,R \rightleftharpoons u\,P_tR_v \tag{78}$$

Solche Titrationsreaktionen sind:

a.) Die Titration der Anionen mit Kationen:

$$p\,X^{m-} + M^{n+} \rightleftharpoons MX_p^{(n-mp)+} \tag{79}$$

Wendet man Formel (16) für die Reaktion (79) an, so erhält man:

$$[M^{n+}] = \sqrt[p+1]{\frac{c_{MX_p^{(n-mp)+}}}{p^p \cdot K_{MX_p^{(n-mp)+}}}} \tag{80}$$

Verwendet man die Instabilitätskonstante $k_{MX_p^{(n-mp)+}}$, so schreibt man die Gleichung (80) wie folgt:

$$[M^{n+}] = \sqrt[p+1]{\frac{c_{MX_p^{(n-mp)+}} \cdot k_{MX_p^{(n-mp)+}}}{p^p}} \tag{81}$$

Der Ausdruck (81) ist gerade die bekannte Berechnungsformel der Konzentration der Metallionen beim Äquivalenzpunkt der komplexometrischen Titration eines Anions mit einem Kation. So erhält man für die argentometrische Titration der Cyanide nach Liebig:

$$2\,CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \tag{82}$$

in Formel (81) eingesetzt:

$$[\mathrm{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{c_{\mathrm{Ag(CN)}_2^-} \cdot k_{\mathrm{Ag(CN)}_2^-}}{4}}, \tag{83}$$

also erhält man genau die aus allen klassischen Abhandlungen der analytischen Chemie bekannten Formeln.

b). Die Titration der Kationen mit Anionen:

$$M^{n+} + r\,A^{q-} \rightleftharpoons MA_r^{(n-qr)+} \tag{84}$$

Wendet man für die Reaktion (84) die Formel (16) an, so erhält man:

$$[M^{n+}] = \sqrt[r+1]{\frac{c_{MA_r^{(n-qr)+}}}{r^r \cdot K_{MA_r^{(n-qr)+}}}} \tag{85}$$

Man sieht, daß Formel (85) und Formel (80) gleichwertig sind, eine zu erklärende Tatsache, weil auch in diesem Falle im Verlauf der Titration ebenfalls die Konzentration der Metallionen untersucht wird und die Reaktionen (79) und (84) von derselben Art und Struktur sind.

Titrationsreaktionen der Art (84) sind z.B.:

$$\mathrm{Zn}^{2+} + 4\mathrm{CN}^- \rightleftharpoons [\mathrm{Zn\,(CN)}_4]^{2-} \tag{86}$$

$$\mathrm{Fe}^{3+} + 6\mathrm{F}^- \rightleftharpoons [\mathrm{FeF}_6]^{3-} \tag{87}$$

für welche Formel (85) es erlaubt, sofort die Konzentration der Metallionen beim Äquivalenzpunkt zu berechnen. Man sieht, daß diese Formel eigentlich mit den bisher bei solchen Titrationen verwendeten Formeln identisch ist. Als solche sind die Formeln (80) und (85) ebenfalls Sonderfälle der obenstehenden allgemeinen Formeln.

B. Komplexometrische Titrationen, welche sich auf Substitutionsreaktionen stützen. Eine solche Titrationsreaktion ist:

$$MA_r^{(n-qr)+} + p\,X^{m-} \rightleftharpoons MX_p^{(n-mp)+} + r\,A^{q-} \tag{88}$$

wie z.B. die Bestimmung des Nickels nach Moore (1889), welche sich auf dessen Titration mit Cyanid stützt:

$$\mathrm{Ni\,(NH_3)_6^{2+}} + 4\,\mathrm{CN}^- \rightleftharpoons \mathrm{Ni(CN)_4^{2-}} + 6\,\mathrm{NH_3} \tag{89}$$

Wendet man auch in diesem Fall die Formel (16) an, so erhält man:

$$c_{MA_r^{(n-qr)+}} = \sqrt[p+1]{\frac{r^r \cdot c_{MX_p^{(n-mp)+}} \cdot K_{MA_r^{(n-qr)+}}}{p^p \cdot K_{MX_p^{(n-mp)+}}}} \tag{90}$$

Zieht man die Bildungsreaktion (84) in Betracht, so schreibt man:

$$K_{MA_r^{(n-qr)+}} = \frac{c_{MA_r^{(n-qr)+}}}{r^r \cdot [M^{n+}]^{r+1}} \tag{91}$$

und :

$$c_{MA_r^{(n-qr)+}} = r^r \cdot K_{MA_r^{(n-qr)+}} \cdot [M^{n+}]^{r+1} \tag{92}$$

Aus Formeln (90) und (92) erhält man sofort :

$$[M^{n+}] = \sqrt[(r+1)(p+1)]{\frac{c_{MX_p^{(n-mp)+}}}{p^p \cdot r^{p+1} \cdot K_{MX_p^{(n-mp)+}} \cdot K^p_{MA_r^{(n-qr)+}}}} \tag{93}$$

Da diese Formel bis jetzt relativ wenig Anwendung findet, so wird sie Gegenstand einer zukünftigen Diskussion sein, in welcher diese Titrationsart ausführlich behandelt wird.

6. *Die komplexometrische* (*chelatometrische*) *Titration*. Diese Titrationsart stützt sich auf Reaktionen, in welchen der Komplex in einer einzigen Stufe gebildet wird, wie es im Falle der Komplexonate geschieht :

$$M^{n+} + \mathrm{H}_r Z \rightleftharpoons MZ^{(n-r)+} + r\,\mathrm{H}^+ \tag{94}$$

für welche die Formel (16) folgenden Ausdruck erhält :

$$[M^{n+}] = \sqrt{\frac{r^r \cdot c^{r+1}_{MZ^{(n-r)+}} \cdot K_{\mathrm{H}_r Z}}{K_{MZ^{(n-r)+}}}} \tag{95}$$

Falls man verfolgt die Konzentration der Wasserstoffionen beim Gleichgewicht der Reaktion (94) auszudrücken, verwendet man die Formel (17) und man erhält :

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt[r+1]{\frac{r \cdot c^2_{M^{n+}} \cdot K_{MZ^{(n-r)+}}}{K_{\mathrm{H}_r Z}}} \tag{96}$$

Verwendet man in der Titrationsreaktion eine nichtprotonisierte Gattung, also wenn das Komplexon ein Reagens ist, das an anderen Gleichgewichten nicht beteiligt ist, wie z.B. :

$$M + Z \rightleftharpoons MZ \tag{97}$$

so schreibt man die Formel (16) wie folgt :

$$[M] = \sqrt{\frac{c_{MZ}}{K_{MZ}}} \tag{98}$$

Mit anderen Worten, erhält man im Falle der Reaktion (97) die bekannte Formel zur Berechnung der Konzentration der Metallionen beim Äquivalenzpunkt bei den Titrationen mit Komplexon, welche sich ihrerseits als Sonderfall des Ausdrucks (16) erwiesen hat. Gleichzeitig sieht man noch, daß die Formel (98) nur für die Titrationen der Art (97) gültig ist, während es in komplexeren Fällen, wie es die Reaktion (94) ist, die komplexometrische Titration einiger vorher komplexierter Kationen, wie z.B. :

$$\mathrm{Ni(NH_3)_6^{2+}} + \mathrm{H_2}Y^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{Ni}Y^{2-} + 2\mathrm{NH_4^+} + 4\,\mathrm{NH_3} \tag{99}$$

oder im Falle anderer Titrationen, welche sich auf noch komplexere Reaktionen stützen, notwendig ist, alle Gleichgewichte, die an der Titrationsreaktion teilnehmen, zu berücksichtigen, weil nur in diesem Fall richtige Ergebnisse erhalten werden.

7. *Die Titration welche sich auf Reaktionen mit Bildung von wenig dissoziierten Verbindungen* (*Merkurimetrie*) *stützt.* Die Titrationsreaktion ist :

$$2X^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgX_2 \tag{100}$$

(Hier ist $X^-$ ein Anion, welches mit Quecksilber(II) eine wenig dissoziierte Verbindung bildet). Wendet man für die Reaktion (100) die Formel (16) an, so erhält man :

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{c_{HgX_2}}{2^2 \cdot K_{HgX_2}}} \tag{101}$$

Für die merkurimetrische Bestimmung der Chloride :

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2 \tag{102}$$

wird der Ausdruck (101) folgendermaßen geschrieben :

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{c_{HgCl_2}}{4 \cdot K_{HgCl_2}}} \tag{103}$$

Verwendet man in diesem Fall die Dissoziationskonstante $k_{HgCl_2}$, so kann die Formel (103) wie folgt geschrieben werden :

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{c_{HgCl_2} \cdot k_{HgCl_2}}{4}} \tag{104}$$

Man sieht, daß der Ausdruck (104) gerade die klassische Formel zur Berechnung der Konzentration der Quecksilber(II)-ionen beim Äquivalenzpunkt der merkurimetrischen Titration der Chloride ist, so wie sie aus den maßanalytischen Abhandlungen bekannt ist.

Aus der kurzen Diskussion der sieben vorgelegten Fälle, sieht man, daß die, in dieser Arbeit abgeleiteten allgemeinen Formeln eigentlich die wichtigsten Fälle der auf Additions- und Substitutionsreaktionen gestützten Titrimetrie widerspiegelt, da alle bisher verwendeten konkreten Formeln — welche anscheinend in keiner Verbindung zueinander stehen — nur Sonderfälle dieser Formeln sind. Diese allgemeinen Formeln haben den großen Vorteil, daß sie schnell und leicht auf alle diese Titrationsreaktionen angewendet werden können und daß sie eine einheitliche Behandlung der Berechnungsart des Äquivalenzpunktes gestatten.

Außer den hier behandelten, allgemeinen Fällen, werden in der titrimetrischen analytischen Chemie noch zwei Fälle von besonderer Bedeutung studiert und zwar : die Redoxtitrimetrie und die Fällungstitrimetrie, welche in folgenden Mitteilungen, wegen der Eigentümlichkeiten, der sie charakterisierenden Parameter, behandelt werden.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 473–483 (1968)

# SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION OF THE URANYL ION WITH DERIVATIVES OF PYRIMIDINE

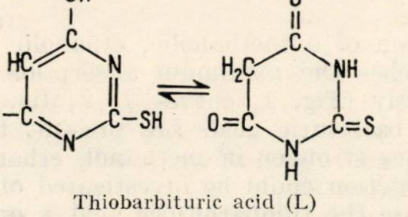
FLORICA POPEA and CONSTANŢA PÂRLOG

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, Spl. Independenţei, 89

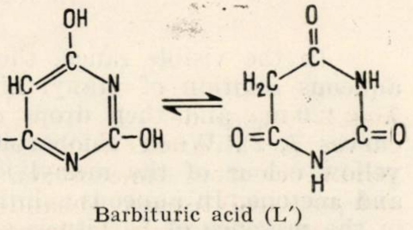
*Received August 7, 1967*

By means of spectrophotometric methods (Job's continuous variation method, molar ratio method, slope ratio method, logarithmic plot method and straight lines method) the following compounds are evidenced in solution: $ML = 1/1$ in the uranyl-thiobarbituric acid system in methanol, and ethanol, $ML' = 1/1$ in the uranyl-barbituric acid system in aqueous solution and $ML' = 1/2$ in the uranyl-barbituric acid system in ethanol. The dissociation constants of the compounds are of the $10^{-6}$, $10^{-4}$ and $10^{-11}$ order of magnitude respectively. The reaction of the uranyl ion with the thiobarbituric acid in ethanol could be applied for the determination of uranium (VI) in some ores. Cerium, thorium, zirconium, alkaline metals must be absent.

Thiobarbituric (L) and barbituric (L′) acids form coloured compounds of various stoichiometry with a large number of cations.



Thiobarbituric acid (L)



Barbituric acid (L′)

The electron donor atoms present in the molecule (the nitrogen in the 2, 4 positions of the pyrimidine ring and the substituents in the 1, 3, 5 positions) as well as the amido-imido-tautomery of the CONHCONHCO group are responsible for this high reactivity.

Barbituric and thiobarbituric acids are used as colour reagents for the determination of copper,[1] cobalt [1,2] or mercury [3,4]. The stability of the anionic silver barbiturate complex in aqueous solution was evaluated potentiometrically [5,6] and the solid salt precipitated in methanol was studied by means of X-ray diffraction. [7] The thiobarbituric acid is applied in the gravimetric determination of cadmium.[8] An extensive study was also performed on the reaction capacity concerning some derivatives of barbituric acid with copper, when pyridine [9-11] and other aromatic amines are present in solution.[12]

---

[1] Tanabe Yoshihisa and Keiko Hata, *Ann. Report. Fac. Pharm., Kanazawa Univ.*, **6**, 7–11 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 2458 (1957).

[2] E. M. Barilari and F. Bianchi, *Publs. inst. invest. microquim. Univ. nacl. litoral*, **22**, 51 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 12740 (1957).

[3] C. O. Björling, A. Berggren, B. W. Johnson, A. Grönvall and B. Zaar, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1149 (1958); *Chem. Abstr.*, **53**, 22733 (1959).

[4] C. O. Björling, A. Berggren and B. Willman-Johnson, *J. Pharm. Pharmacol.*, **11**, 297 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 16468 (1959).

In this paper a spectrophotometric study on the behaviour of the uranyl ion in the presence of barbituric and thiobarbituric acids in methanol, ethanol, acetone and aqueous solution is reported.

## EXPERIMENTAL

*Apparatus.* The extinctions were read on a C. Zeiss-Jena Modell V SU -1 spectrophotometer with glass prism, in 1 cm matched glass cells.

*Reagents.* The anhydrous solvents used (methanol, ethanol and acetone) were purified by refluxation and distillation.

The water was twice distilled in glass ware.

*Uranyl nitrate solutions.* The $5\times10^{-3}$ M, $2.5\times10^{-3}$ M, $1.25\times10^{-3}$ M, $4\times10^{-2}$ M, $2\times10^{-2}$ M and $1\times10^{-2}$ M solutions were prepared with a reagent grade hexahydrate Merck uranyl nitrate. The stock solution was standardized gravimetrically by evaporation to dryness and ignited as $U_3O_8$.

*Thiobarbituric and barbituric acid solutions.* For the $5\times10^{-3}$ M thiobarbituric acid solution, $4\times10^{-2}$ M and $5\times10^{-3}$ M barbituric acid solutions, the reagents were [prepared and purified in the laboratory.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the visible range, the absorption of a methanolic, ethanolic or aqueous solution of uranyl nitrate reaches the maximum absorption at $\lambda = 420$ mμ and then drops continuously (Fig. 1, curves *1*, *2*; fig. 2, curves *1*, *2*). When thiobarbituric or barbituric acids are present, the yellow colour of the uranyl ion becomes stronger in methanol, ethanol and acetone. In aqueous solution the reaction could be investigated only in the presence of barbituric acid because the thiobarbituric acid is only sparingly soluble in this solvent.

In the same spectral region, the absorption curves of mixtures containing uranyl nitrate and thiobarbituric acid solutions in methanol or in ethanol (1/1 ratio) as well as a mixture of uranyl nitrate and barbi-

---

[5] YA M. PEREL'MAN, *Zhur. analit. Khim.*, **11**, 466 (1956).

[6] J. P. LEYDA and L. E. HARRIS, *J. Pharm. Sci.*, **71**, 725 (1962); *Chem. Abstr.*, **57**, 12641 (1962).

[7] S. M. SAX and P. J. MIGLIORE, *Anal. Biochem.*, **3**, 150 (1962).

[8] J. RISTICI, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **9**, 41 (1962).

[9] YA A. FIALKOV and L. I. RAPAPORT, *Zhur. obshchei Khim.*, **25**, 1914 (1955).

[10] N. IOANID and L. ARMĂŞESCU, *Pharm. Deltion Epistomonike Ekdosis*, **4**, 78 (1964); *Chem. Abstr.*, **63**, 8353 (1965).

[11] W. FÜRST, *Pharm. Zentralhalle*, **101**, 189 (1962).

[12] H. M. ROMIJN, *Pharm. Weekblad*, **94**, 588 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 2454, 22747 (1954).

turic acid in ethanol (1/2 ratio) or in aqueous solution (1/1 ratio) present absorption curves with a completely different trend as compared to uranyl nitrate solution. This indicates the formation of new compounds (Fig. 1, curves *1'* and *2'*; fig. 2, curves *1'* and *2'*). The absorption curves of the two ligands (thiobarbituric and barbituric acids are not presented in the graph (Figs. 1 and 2) because in the domain taken into consideration ($\lambda = 400-500$ mμ), the absorption is quite negligible.

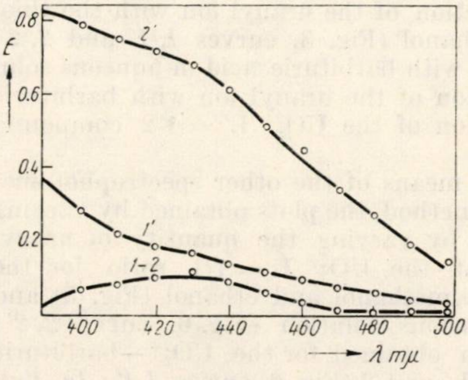


Fig. 1. — Absorption curves : *1, 2* — $UO_2^{2+}$ in methanol and in ethanol; *1'*— $UO_2^{2+}/L$ in methanol; *2'* — $UO_2^{2+}/L$ 'n ethanol; $C_M = C_L = 5 \times 10^{-3}$ M; blank = the solvent.

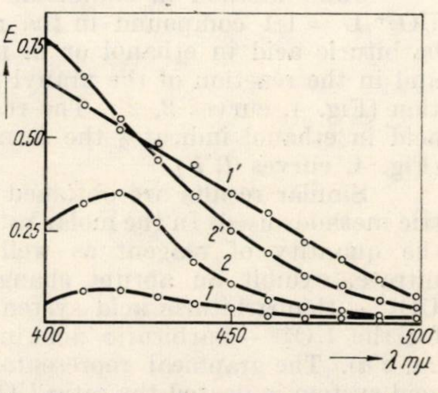


Fig. 2. — Absorption curves : *1* — $UO_2^{2+}$ in ethanol; *2* — $UO_2^{2+}$ in aqueous solution; *1'* — $UO_2^{2+}/L'$ in ethanol; $C_M = C_{L'} = 5 \times 10^{-3}$ M; *2'* — $UO_2^{2+}/L'$ in aqueous solution : $C_M = C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M; blank = the solvent.

*Effect of time.* Owing to its continuous variation, the intensity of the coloured compound formed by the uranyl ion with both mentioned reagents in acetone, as well as the intensity of the coloured compound formed by the uranyl ion with barbituric acid in methanolic solution, could not be studied. The uranyl ion compound with the barbituric acid in aqueous solution and the uranyl ion compound with the thiobarbituric acid in methanol are quickly formed. As a consequence the extinction read 5 minutes after mixing the reagents keeps stable at least 90 minutes. In ethanol, the reaction of the uranyl ion with either of the ligands reaches the equilibrium approximately one hour after mixting the solutions. However, in these cases too, the extinction keeps stable at least for 90 minutes.

*The stoichiometry of the compounds.* The stoichiometry of the coloured compounds formed was studied using the following methods : Job's continuous variation method, [13] molar ratio method, [14] slope ratio method, [15] logarithmic plot method [16] and the straight lines method. [17] The determinations were performed in a final volume of 10 ml at $\lambda = 440$ mμ and $\lambda = 460$ mμ when the absorption of the uranyl ion is not important and the absorption of both ligands can be considered negligible. As blank was used the solvent for the samples in wich the formation ratio is not reached ($UO_2^{2+}/L$ and $UO_2^{2+}/L' < 1$ or $UO_2^{2+}/L' < 1/2$); and for the rest an amount of uranyl nitrate corresponding to the excess of uranyl nitrate present in the sample.

---

[13] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[14] A. E. Harvey Jr. and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950); **74**, 4744 (1952).

[15] J. H. Yoe and A. L. Jones ,*Ind. EnJ. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).

[16] A. K. Babko and V. V. Lukacina, *Ukrain. khim. Zhur.*, **28**, 371 (1962).

[17] J. Asmus, U. Hinz, K. Ohls and W. Richley, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

Job's method in equimolar solutions evidenced the formation of a $UO_2^{2+}/L = 1/1$ compound in the reaction of the uranyl ion with the thiobarbituric acid in ethanol or in methanol (Fig. 3, curves *1, 1'* and *2, 2'*) and in the reaction of the uranyl ion with barbituric acid in aqueous solution (Fig. 4, curves *2, 2'*). The reaction of the uranyl ion with barbituric acid in ethanol indicates the formation of the $UO_2^{2+}/L' = 1/2$ compound (Fig. 4, curves *1, 1'*).

Similar results are obtained by means of the other spectrophotometric methods used. In the molar ratio method, the plots obtained by varying the quantity of reagent as well as by varying the quantity of uranyl nitrate, exhibit an abrupt change at the $UO_2^{2+}/L = 1/1$ ratio for the $UO_2^{2+}$ — thiobarbituric acid system in methanol and ethanol (Fig. 5) and for the $UO_2^{2+}$ — barbituric acid in aqueous solution (Fig. 6, curves *2, 2'*; *2a, 2'a*). The graphical representation obtained for the $UO_2^{2+}$—barbituric acid system indicated the ratio $UO_2^{2+}/L' = 1/2$ (Fig. 6, curves *1,1'*; *1a, 1'a*).

In the slope ratio method, the ratio of the slopes of the two straight lines is 1/1 for the $UO_2^{2+}$ — thiobarbituric acid system in methanol (Fig. 7) and for the $UO_2^{2+}$ — barbituric acid system in aqueous solution (Fig. 8). The logarithmic plot method was also corroborated for the systems which follow rigorously the Lambert-Beer's law. Indeed, the systems $UO_2^{2+}$ — thiobarbituric acid in ethanol and in methanol (Fig. 9) as well as $UO_2^{2+}$—barbituric acid in aqueous solution point to the stoichiometry $UO_2^{2+}/L$ and $UO_2^{2+}/L' = 1/1$ (Fig. 10).

The same composition for the $UO_2^{2+}$—barbituric acid system in aqueous solution was evidenced by the straight lines method, since only the values plotted for n = 1 (n = number of the ligand molecules in the compound) lay on a straight line (Fig. 11).

*Degree of dissociation and evaluation of dissociation constants.* The method of Harvey Jr. and Manning [14] pointed only to the great stability of the compounds but did not allow the evaluation of the degree of dissociation and of the dissociation constants.

Indeed, the degree of dissociation $\alpha$ and the dissociation constant $K$ may be expressed : $\alpha = \dfrac{E_M - E_S}{E_M}$ ; $K = \dfrac{(m\alpha c)\,(n\alpha c)^n}{C\,(1-\alpha)}$

where $E_m$ = the maximum extinction,
$E_S$ = the extinction at the stoichiometric molar ratio of $UO_2^{2+}/L$ and $UO_2^{2+}/L' = 1$ or $UO_2^{2+}/L' = 1/2$,
$m$ = metal ions in the compound,
$n$ = reagent molecules in the compound,
$C$ = the molar concentrations of the solutions,
$E_S$ = the extinction at the stoichiometric ratio (Figs. 5 and 6) is almost constant reaching the $E_m$ value,
$E_m = E_S$; therefore $E_m - E_S = 0$, $\alpha = 0$ and consequently $K = 0$.

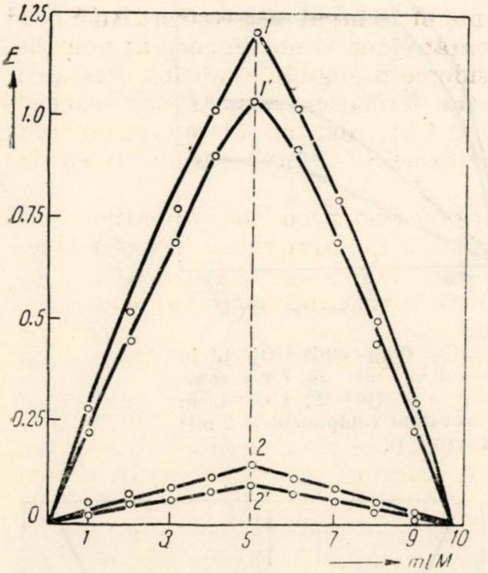


Fig. 3. — Job's method of continuous variation (equimolar solutions) for the $UO_2^{2+}$/L compound ; *1, 1'* — in ethanol ; *2, 2'* — in methanol ; $C_M = C_L = 5 \times 10^{-3}$ M ; blank = the solvent.

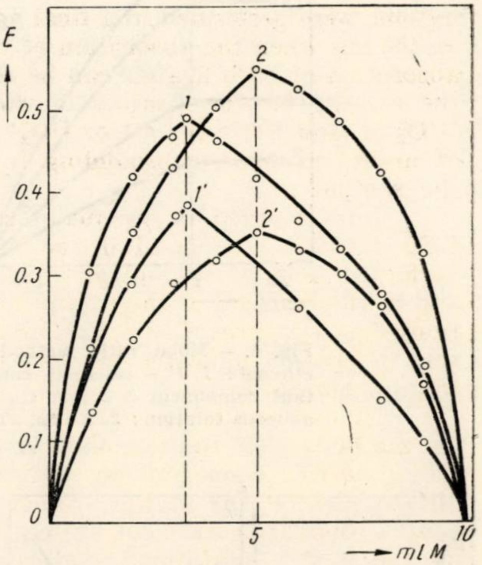


Fig 4. — Job's method of continuous variation (equimolar solutions) for the compounds : *1, 1'* — $UO_2^{2+}$/L' in ethanol ; $C_M = C_{L'} = 5 \times 10^{-3}$ ; *2, 2'* — $UO_2^{2+}$/L' in aqueous solution ; $C_M = C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M ; blank = the solvent.

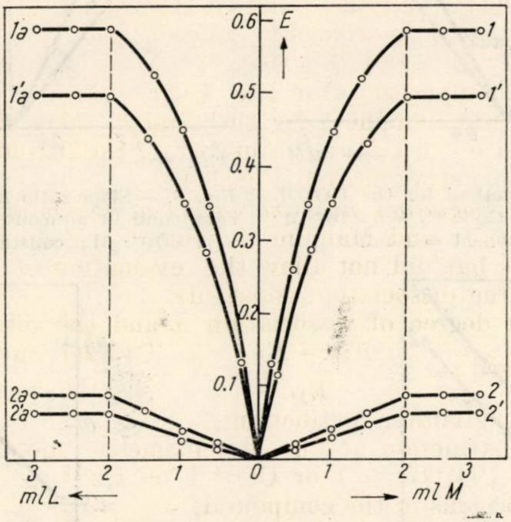


Fig. 5. — Molar ratio method for the $UO_2^{2+}$/L compound : *1, 1'* ; *1a, 1'a* — in ethanol ; *2, 2'* ; *2a, 2'a* — in methanol ; $C_M = C_L = 5 \times 10^{-3}$ M ; constant component = 2 ml.

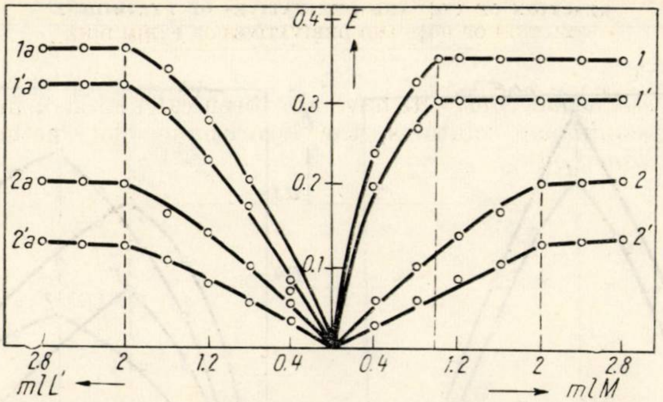


Fig. 6. — Molar ratio method for the compounds $UO_2^{2+}/L'$ in ethanol : *1, 1'* — constant component = 1 ml ; *1a, 1'a* — constant component = 2 ml ; $C_M = C_{L'} = 5 \times 10^{-3}$ M ; $UO_2^{2+}/L'$ in aqueous solution ; *2, 2'* ; *2a, 2'a* — constant component = 2 ml ; $C_M = C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M.

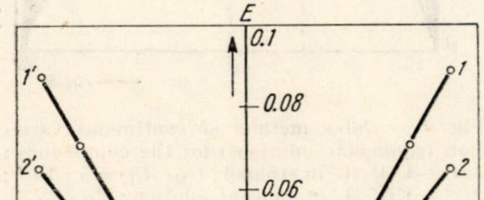


Fig. 7. — Slope ratio method for the $UO_2^{2+}/L$ compound in methanol : $C_M = C_L = 5 \times 10^{-3}$ M ; constant component = 2 ml.

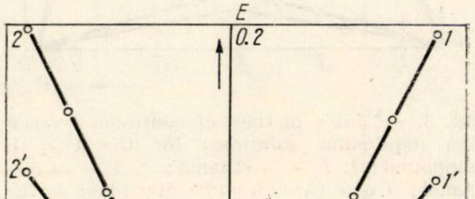


Fig. 8. — Slope ratio method for the $UO_2^{2+}/L'$ compound in aqueous solution : $C_M = C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M ; constant component = 2 ml.

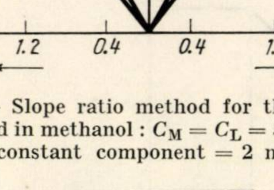


Fig. 9. — Logarithmic plot method for the $UO_2^{2+}/L$ compound : *1* — in ethanol ; *2* — in methanol ; $C_M = C_L = 5 \times 10^{-3}$ M.

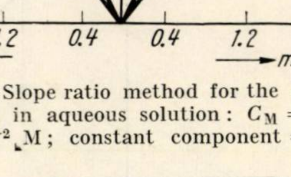


Fig. 10. — Logarithmic plot method for the $UO_2^{2+}/L'$ compound in aqueous solution : $C_M = C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M.

The dissociation constants have also been calculated using Job's method in non-equimolar solutions, the logarithmic plot method and the straight lines method.

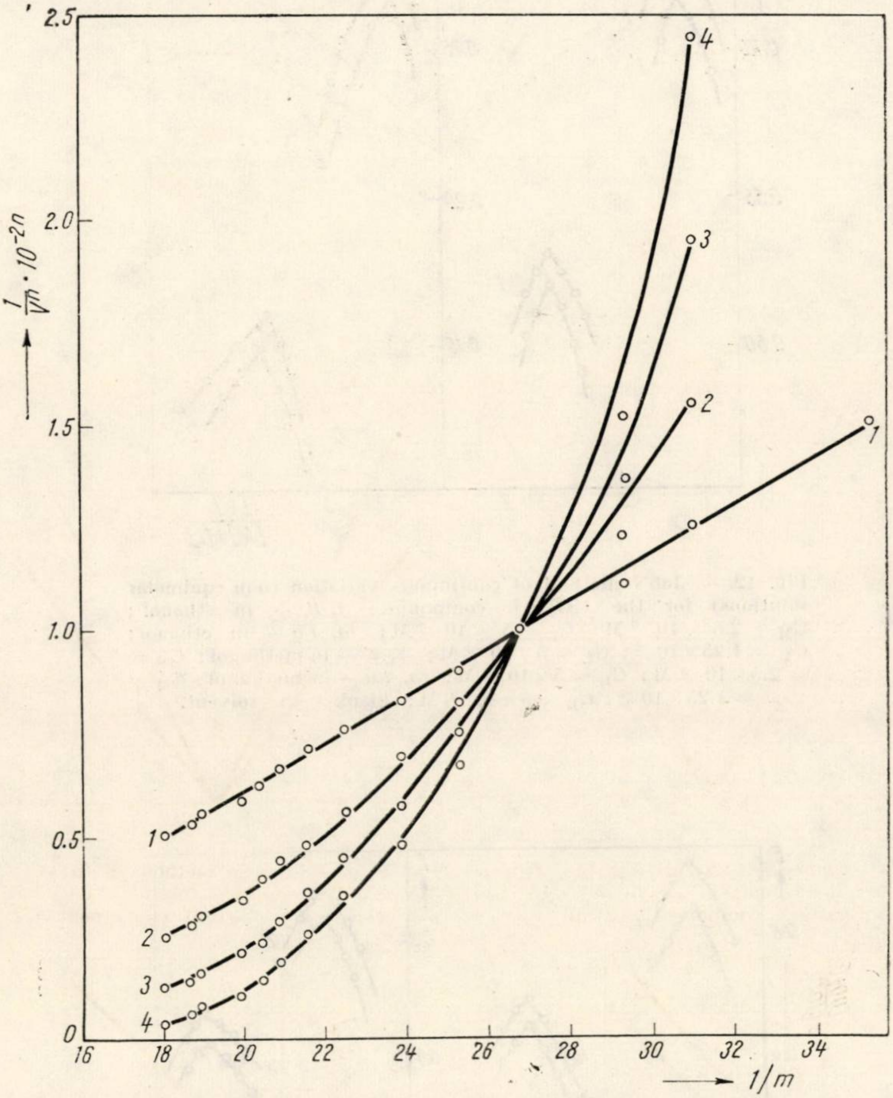


Fig. 11. — Straight lines method for the UO$_2^{2+}$/L′ compound in aqueous solution: $\lambda = 440$ mμ; $C_M = 1 \times 10^{-2}$ M; $C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M; blank = the constant component (4 ml UO$_2^{2+}$).

The value of the dissociation constant K in Job's method in non-equimolar solutions is expressed by the equation (Fig. 12 and 13):

$$K = \frac{C^{(m+n-1)}\, p^{(n-1)}\, [(pm+n)\,x - n^{m+n}]}{m^{(n-1)}\, n^{(m-1)}\, (p-1)^{(m+n-1)}\, [n-(m+n)\,x]}$$

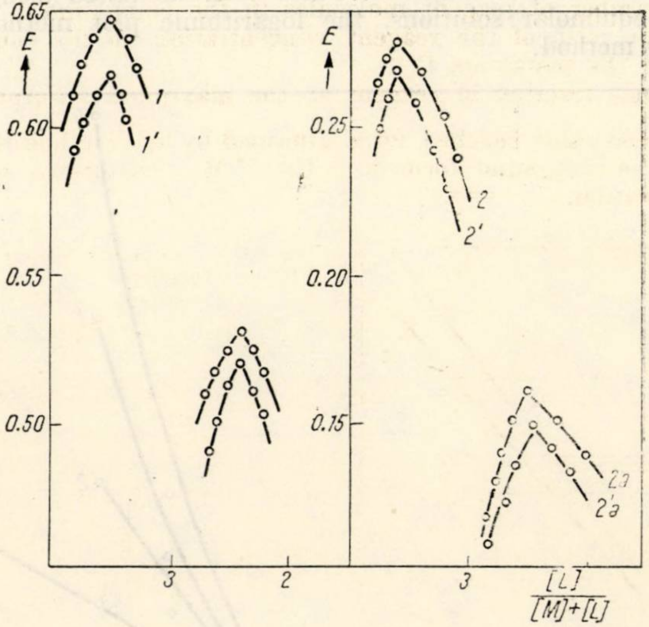


Fig. 12. — Job's method of continuous variation (non-equimolar solutions) for the $UO_2^{2+}/L$ compound: *1, 1'* — in ethanol; $C_M = 2.5 \times 10^{-3}$ M; $C_L = 5 \times 10^{-3}$ M; *1a, 1'a* — in ethanol; $C_M = 1.25 \times 10^{-3}$; $C_L = 5 \times 10^{-3}$ M; *2, 2'* — in methanol; $C_M = 2.5 \times 10^{-3}$ M; $C_L = 5 \times 10^{-3}$ M; *2a, 2'a* — in methanol; $C_M = 1.25 \times 10^{-3}$; $C_L = 5 \times 10^{-3}$ M; blank = the solvent.

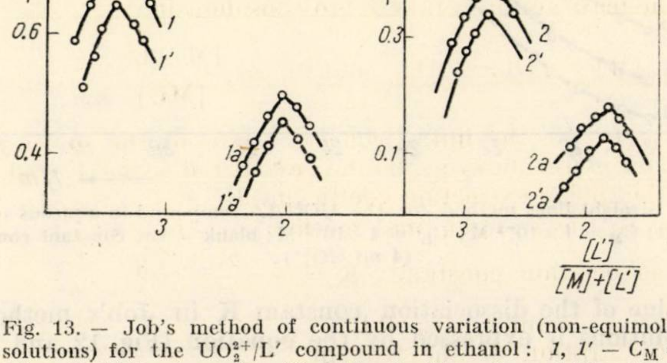


Fig. 13. — Job's method of continuous variation (non-equimolar solutions) for the $UO_2^{2+}/L'$ compound in ethanol: *1, 1'* — $C_M = 2.5 \times 10^{-3}$ M; $C_{L'} = 5 \times 10^{-3}$ M; *1a, 1'a* — $C_M = 1.25 \times 10^{-3}$; $C_{L'} = 5 \times 10^{-3}$ M. For the $UO_2^{2+}/L'$ compound in aqueous solution: *2, 2'* — $C_M = 2 \times 10^{-2}$ M; $C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M; *2a, 2'a* — $C_M = 1 \times 10^{-2}$ M; $C_{L'} = 4 \times 10^{-2}$ M; blank = the solvent.

where $m$ = number of metal ions in the compound,
$n$ = number of reagent molecules in the compound,
$p$ = the ratio of the reagent concentration to the concentration of the metal ion C,
$x$ = mole fraction of reagent at the maximum absorption.

The highest value reached for K obtained by this method ($K_d$ = mean value) is for the compound formed in the $UO_2^{2+}$—barbituric acid system in aqueous solution.

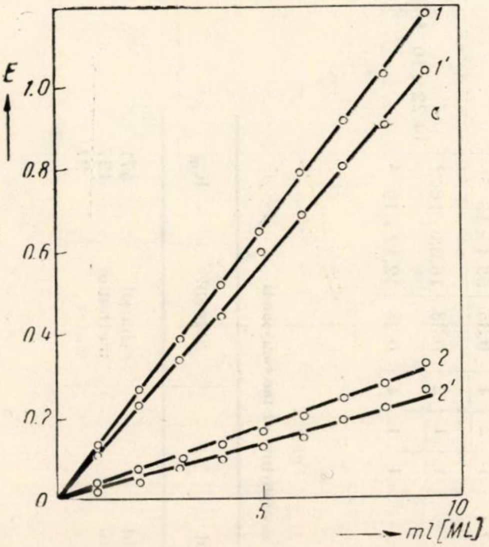
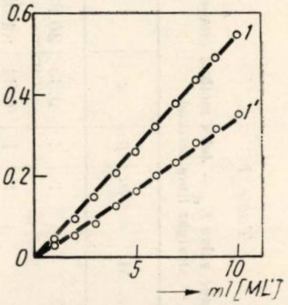


Fig. 14. — Conformity to Beer's law for the $UO_2^{2+}$/L compound : 1, 1' — in ethanol ; 2, 2' — in methanol ; blank = the solvent.

Fig. 15. — Conformity to Beer's law for the $UO_2^{2+}$/L' compound in aqueous solution ; blank = the solvent.



The values calculated for K agree with those calculated by the logarithmic plot method K* for the systems obeying Lambert-Beer's law and with the dissociation constant K** evaluated by the straight lines method for the $UO_2^{2+}$—barbituric system in aqueous solution (Table 1).

For the calculation of the dissociation constant by the logarithmic plot method, the mass action is taken into consideration.

$$[M] + [L] \rightleftarrows [ML] \quad \text{and} \quad K = \frac{[M]\,[L]}{[ML]}$$

where [M] and [L] are the initial concentrations of the solutions; [ML] the concentration of the new compound, evaluated using E and the average value of the molar extinction coefficient $K_m$.

According to the straight lines method, the following equation was used for the dissociation constant : $K = -\frac{(b)^n}{V} \cdot v^{n}_{1}$,

where $v$ = constant volume of metal,
$b$ = concentration of the reagent,
$V$ = final volume,
$n$ = number of reagent molecules in the compound.

*Table 1*

**The dissociation constants of the compounds: K and the average value $K_d$ – Job's method (non-equimolar solutions); K* logarithmic plot method; K** straight lines method**

| Solvent | Reagent conc. M | $UO_2^{2+}$ conc. M | $n$ | $m$ | $p$ | $x$ | K | $K_d$ | K* | K** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ethanol | Thiobarbituric acid $5 \times 10^{-3}$ | $2.5 \times 10^{-3}$ | 1 | 1 | 2 | 0.35 | $20.83 \times 10^{-6}$ | $26.44 \times 10^{-6}$ | $21.19 \times 10^{-6}$ | – |
| | | $1.25 \times 10^{-3}$ | 1 | 1 | 4 | 0.24 | $32.05 \times 10^{-6}$ | | | |
| Methanol | Thiobarbituric acid $5 \times 10^{-3}$ | $2.5 \times 10^{-3}$ | 1 | 1 | 2 | 0.36 | $57.14 \times 10^{-6}$ | $54.5 \times 10^{-6}$ | $116.92 \times 10^{-6}$ | – |
| | | $1.25 \times 10^{-3}$ | 1 | 1 | 4 | 0.25 | $52.08 \times 10^{-6}$ | | | |
| Ethanol | Barbituric acid $5 \times 10^{-3}$ | $2.5 \times 10^{-3}$ | 1 | 2 | 2 | 0.51 | $68.10 \times 10^{-11}$ | $63.2 \times 10^{-11}$ | – | – |
| | | $1.25 \times 10^{-3}$ | 1 | 2 | 4 | 0.35 | $58.4 \times 10^{-11}$ | | | |
| Water | Barbituric acid $4 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-2}$ | 1 | 1 | 2 | 0.38 | $16.33 \times 10^{-4}$ | $14.22 \times 10^{-4}$ | $16.00 \times 10^{-4}$ | $28.08 \times 10^{-4}$ |
| | | $1 \times 10^{-2}$ | 1 | 1 | 4 | 0.28 | $12.12 \times 10^{-4}$ | | | |

*Table 2*

**Molar absorptivities of the compounds**

| Compound | Solvent | $K_m$ |
|---|---|---|
| $UO_2^{2+}$/Thiobarbituric acid | ethanol | 571 |
| $UO_2^{2+}$/Thiobarbituric acid | methanol | 127 |
| $UO_2^{2+}$/Barbituric acid | water | 24 |

The close values obtained for the dissociation constants of the $UO_2^{2+}/L$ compound formed in solution confirm the similar behaviour of the uranyl ion in the presence of the thiobarbituric acid in both solvents (methanol and ethanol). When reacting with barbituric acid in water and ethanol the uranyl ion forms two compounds of different composition and stability; the one evidenced in ethanol is less dissociated.

*Conformity to Lambert-Beer's law, optimum range, sensitivity of the reaction, effect of foreign ions.* Lambert-Beer's law is rigorously followed by the $UO_2^{2+}/L$ compound in methanol and ethanol, beginning with 59.5 μg U/ml (Fig. 14) and by the $UO_2^{2+}/L'$ compound in aqueous solution (Fig. 15) beginning with 476 μg U/ml. The molar extinction coefficients were evaluated at $\lambda = 440$ mμ (Table 2).

The long lasting sharp yellow colour (at least for 90 minutes) of the $UO_2^{2+}/L$ compound in ethanol, as well as the low value of its dissociation constant ($K_d = 26.44 \times 10^{-6}$), the conformity to Lambert-Beer's law beginning with 59.5 μg U/ml and the negligible absorption of the reagent in the visible range could allow the application of the reaction for the determination of somewhat higher uranium contents although the $K_m$ is only 571. Yttrium, cerium, thorium, zirconium and alkaline metals must be avoided.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 485–492 (1968)

# POLYMÈRES RÉGULATEURS DE CROISSANCE. I

## ESTÉRIFICATION DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE AVEC LES CHLORURES DES ACIDES -2,4-DICHLORPHÉNOXYACÉTIQUE ET-2,4,5-TRICHLORPHÉNOXYACÉTIQUE

M. DIMA, A. CARPOV et STELIANA MAXIM

Institut de Chimie macromoléculaire «P. Poni», Jassy, Secteur des Polymères réactifs
Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

*Reçu le 29 août 1966*

On a effectué une étude des réactions d'estérification de l'alcool polyvinylique avec les chlorures des acides -2,4-dichlorphénoxyacétique et -2,4,5-trichlorphénoxyacétique et on a obtenu un nouveau dérivé, à savoir l'ester -2,4,5-trichlorphénoxyacétique. On a poursuivi le degré de transformation dans ces réactions effectuées aux températures de 50° et 80°, dans divers solvants polaires.

Les recherches sur la modification chimique des substances macromoléculaires ouvrent de nouvelles perspectives pour la synthèse de certains polymères à action physiologique.

Les recherches en ce domaine ne font que débuter, l'une des directions les moins étudiées étant celle de la synthèse des polymères à action régulatrice de croissance pour les plantes. La synthèse de ces polymères, ainsi que l'étude de leur action sur les végétaux, présente de manière évidente, une importance réelle, théorique et pratique.

Cet ouvrage ouvre la voie d'une série de recherches que nous nous proposons d'effectuer sur la synthèse de certains polymères à action régulatrice de croissance, en essayant aussi d'élucider les réactions de formation, ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques.

Etant donné que la substance active est chimiquement liée à la chaîne macromoléculaire, les polymères régulateurs de croissance qu'on obtiendra auront une action prolongée sur les plantes. Les modifications anatomo-morphologiques et physiologiques provoquées par ces polymères feront l'objet de certaines recherches séparées.

Nous avons étudié la réaction d'introduction des restes des acides halogènephénoxyacétiques bien connus comme substances à action stimulante de croissance ou herbicide, dans l'alcool polyvinylique par l'intermédiaire des chlorures acides correspondants. Nous avons poursuivi le développement de la réaction d'estérification dans divers solvants organiques polaires, ainsi que les modifications chimiques qui se produisent dans la chaîne macromoléculaire vinylique.

Wolkober et Varga[1] ont étudié l'estérification de l'alcool polyvinylique seulement avec l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique en utilisant l'acide libre à des températures de réaction supérieures à 135°. Tsen Han Min et Kolesnikov[2] ont modifié l'alcool polyvinylique par estérification avec les chlorures des acides méthacrylique et vinylphosphorique. L'essai de prolonger l'action physiologique de certains herbicides a été effectué aussi par simple mélange des substances actives avec divers polymères synthétiques et des sels.[3]

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Dans toutes les expérimentations on a utilisé l'alcool polyvinylique avec un degré d'hydrolyse de 98 % et la constante $Kw = 30$.[4]

Le chlorure de l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique a été obtenu d'après les indications données par Freed[5] et le chlorure de l'acide -2, 4, 5-trichlorphénoxyacétique a été préparé d'après la méthode donnée par Hill et ses collab.[6] On a vérifié la pureté des chlorures acides préparés, d'après leur teneur en chlore.

$C_8H_5O_2Cl_3$
*calculé* : Cl 44,05
*trouvé* : Cl 44,1 %
$C_8H_4O_2Cl_4$
*calculé* : Cl 51,8
*trouvé* : Cl 52,0 %

On a employé les solvants : dioxanne (DO), pyridine (Py), diméthylformamide (DMF) diméthylsulfoxyde (DMSO) (tabl. 1).

*Tableau 1*

**Constantes physiques des solvants utilisés**

| | P.f.s. °C | Constante diélectrique | Dipôle-moment | Densité |
|---|---|---|---|---|
| Dioxanne | 101,4 | 2,309 | 0,45 | 1,0337 |
| Pyridine | 115,5 | 12,3 | 2,20 | 0,9050 |
| Diméthylformamide | 152,0 | 37,6 | 3,86 | 0,9496 |
| Diméthylsulfoxyde | 189,0 | 48,9 (20°) | 3,9 | 1,1009 |

### *Le complexe entre le chlorure de l'acide -2,4-dichlorphénoxyacétique et la pyridine* ($C_{13}H_9O_2Cl_3N$)

On a employé 1 mole de chlorure de l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique et 2 moles de pyridine. La réaction a eu lieu dans de l'éther éthylique absolu. La purification a été réalisée en lavant le précipité à l'éther absolu. On obtient des cristaux blancs très hygroscopiques qui ont été séchés sur du chlorure de calcium dans un exsiccateur, sous vide.

---

[1] Z. Wolkober et I. S. Varga, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 139 (1963).

[2] Tsen Han Min et G. S. Kolesnikov, *Vysokomol. Soedineniya*, **2**, 1009 (1960).

[3] G. E. Barnsley, J. K. Eaton et J. Malone, Brit. Pat., 898915, juin 14, 1962.

[4] *Mowiol* — Druckschrift-Francfort-sur-le-Main, Farbwerke Hoechst AG, 195, 42 p.

[5] V. H. Freed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2112 (1946).

[6] G. M. Hill, M. B. Towns et G. Sentor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 257 (1949).

Analyse élémentaire
*calculé* : C 48,97 ; H 3,14 ; Cl 33,4 ; N 4,4
*trouvé* : C 49,4 ; H 4,0 ; Cl 34,0 ; N 4,8

### *L'ester de l'alcool polyvinylique avec l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique*

On a mis en réaction, dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à robinet, une mole d'alcool polyvinylique et 1,1 mole de chlorure acide dissous dans le DMF. Les polymères obtenus ont été précipités dans l'eau.

L'analyse élémentaire pour le degré de transformation $\alpha = 58{,}84$
*calculé* : C 49,3 ; H 3,8 ; Cl 26,6
*trouvé* : C 48,8 ; H 4,22 ; Cl 25,56

### *L'ester de l'alcool polyvinylique avec l'acide -2,4,5-trichlorphénoxyacétique*

Dans une installation semblable on a prélevé pour la réaction 1 mole d'alcool polyvinylique et 1,1 mole de chlorure d'acide -2, 4, 5-trichlorphénoxyacétique. La réaction a été conduite dans les solvants susmentionnés.

Les polymères obtenus ont été précipités dans l'eau. Analyse élémentaire, pour $\alpha = 6{,}33$
*calculé* : C 50,0 ; H 6,5 ; Cl 11,2
*trouvé* : C 49,94 ; H 6,62 ; Cl 11,43

Les polymères obtenus, dans tous les cas, ont été séchés sous vide, à la température de 40–50° ; ils sont suffisamment hygroscopiques et solubles dans le DMF.

Pour vérifier la teneur des composés obtenus en chlore, ainsi que pour poursuivre le développement de la réaction entre les chlorures acides et l'alcool polyvinylique, on a déterminé le chlore d'après la méthode de Schöniger modifiée,[7] et la teneur en C et H par analyse élémentaire. Les spectres en IR ont été effectués avec un spectrophotomètre SP. 200 Unicam. Les échantillons pour l'analyse ont été préparés par pastillage dans du bromure de potassium.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Comme résultat des réactions des chlorures acides on a obtenu par une nouvelle voie, le dérivé -2, 4-dichlorphénoxyacétique de l'alcool polyvinylique, ainsi qu'un nouveau dérivé avec de l'acide -2,4,5-trichlorphénoxyacétique.

La réaction a été conduite dans des solvants à différentes polarités, le temps maximum de réaction étant de 30 h, à la température de 80° ; dans le cas où l'on a utilisé le DMSO la réaction a été effectuée à 50°, à cause de la décomposition de celui-ci.

En travaillant à ces températures on a évité la dégradation thermique de l'alcool polyvinylique, dégradation signalée aussi par Wolkober et Varga.[1]

Puisque les solvants dans lesquels a été effectuée la réaction ont des centres donneurs d'électrons, on peut admettre qu'ils formeront des complexes de coordination avec les substances à centres déficients en électrons du milieu de réaction, la stabilité des ces composés étant déterminée aussi par la nature des solvants respectifs.

---

[7] J. Haslam, J. B. Hamilton et D. C. M. Squirell, *Analyst*, **85**, 556 (1960).

On a observé expérimentalement que le degré de transformation de l'alcool polyvinylique est influencé par la nature du solvant (tabl. 2, 3). Le degré de transformation le plus grand étant obtenu par le DMF, les autres solvants se disposent par ordre décroissant, à savoir DO, DMSO, Py. Dans le cas de la pyridine et du dioxanne, la réaction a lieu

*Tableau 2*

**Données obtenues dans la réaction entre l'alcool polyvinylique et les chlorures de l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique**

| Solvant | Rapport molaire des réactants | Temps h | Chlore contenu par le polymère % | Degré de transformation % |
|---|---|---|---|---|
| DMF | 1/1,1 | 2 | 23,63 | 43,26 |
| | ,, | 5 | 23,72 | 45,67 |
| | ,, | 9 | 24,11 | 48,09 |
| | ,, | 20 | 25,17 | 55,73 |
| | ,, | 30 | 25,56 | 58,84 |
| DMSO | 1/1,1 | 2 | 12,50 | 12,05 |
| | ,, | 5 | 13,39 | 13,44 |
| | ,, | 9 | 13,50 | 13,62 |
| | ,, | 20 | 14,33 | 15,05 |
| | ,, | 30 | 17,69 | 22,13 |

*Tableau 3*

**Données obtenues dans la réaction entre l'alcool polyvinylique et le chlorure de l'acide -2,4,5. -trichlorphénoxyacétique**

| Solvant | Rapport molaire des réactants | Temps h | Chlore contenu par le polymère % | Degré de transformation % |
|---|---|---|---|---|
| DMF | 1/1,1 | 0,5 | 11,43 | 6,33 |
| | ,, | 1 | 15,6 | 9,88 |
| | ,, | 2 | 18,3 | 12,77 |
| | ,, | 5 | 31,42 | 43,46 |
| | ,, | 10 | 31,43 | 43,45 |
| DO | 1/1,1 | 3 | 23,25 | 19,94 |
| | ,, | 6 | 24,54 | 22,39 |
| | ,, | 12 | 25,9 | 25,33 |
| | ,, | 20 | 26,15 | 25,91 |
| | ,, | 30 | 26,97 | 27,95 |
| DMSO | 1/1,1 | 3 | 14,38 | 8,74 |
| | ,, | 6 | 17,44 | 11,79 |
| | ,, | 21 | 21,1 | 16,46 |
| | ,, | 25 | 22,08 | 17,97 |
| | ,, | 30 | 23,34 | 20,1 |
| Py | 1/1,1 | 6 | 1,95 | 0,84 |
| | ,, | 21 | 3,05 | 1,35 |
| | ,, | 25 | 2,81 | 1,23 |
| | ,, | 30 | 3,23 | 1,44 |

en phase hétérogène, tandis que dans les autres solvants a lieu la dissolution complète de l'alcool polyvinylique. Ainsi l'on constate qu'en phase hétérogène, dans le cas où l'on emploie de la pyridine, on obtient un degré de transformation moindre que dans celui du dioxanne. Une explication serait que dans la pyridine, se forme un complexe beaucoup plus stable que dans le dioxanne.

Dans le DMF on a obtenu un degré de transformation de 58%. Le DMF forme avec le chlorure acide un complexe beaucoup moins stable, le degré de transformation étant plus avancé. L'existence de ce type de complexe est confirmée par Finkbeiner[8] pour le cas du chlorure de benzoyle et par Tudoriu[9] pour le cas du trifluorure de bore.

On a étudié la variation du degré de transformation en fonction du temps. On observe dans tous les cas, que le degré de transformation croît considérablement pendant les premières heures ; après cet intervalle il croît beaucoup moins (fig. 1–3).

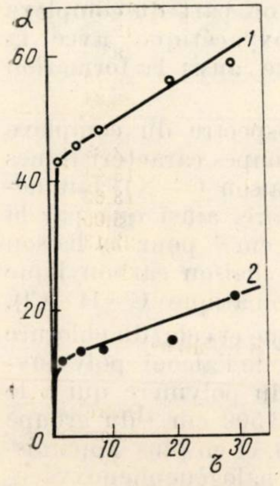


Fig. 1. — Variation du degré de transformation $\alpha$ de l'alcool polyvinylique, à la suite de la réaction d'estérification avec le chlorure de l'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique, en fonction du temps $\tau$ (h) :

Courbe 1, solvant : le DMF ; courbe 2, solvant : le DMSO.

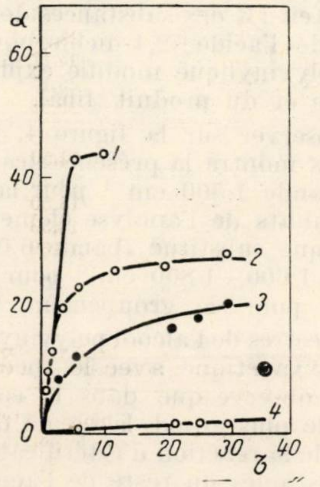


Fig. 2. — Variation du degré de transformation $\alpha$ de l'alcool polyvinylique, à la suite de la réaction d'estérification avec le chlorure de l'acide -2, 4, 5-trichlorphénoxyacétique, en fonction du temps $\sqrt{\tau}$ (h) :

Courbe 1, solvant : le DMF ; courbe 2, solvant : le dioxanne ; courbe 3, solvant ; le DMSO et courbe 4, solvant ; la pyridine.

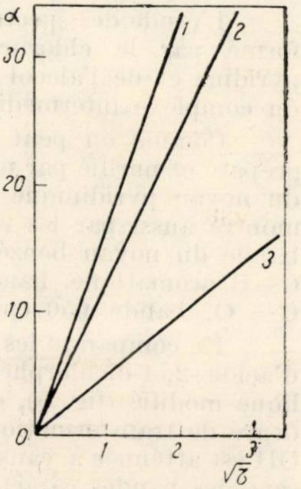


Fig. 3. — Dépendance du degré de transformation de l'alcool polyvinylique dans la réaction avec le chlorure de l'acide -2, 4, 5-trichlorphénoxyacétique, en fonction de $\sqrt{\tau}$ :

Courbe 1, solvant ; le DMF ; courbe 2, solvant : le dioxanne ; courbe 3, solvant : le DMSO.

La croissance rapide du degré de transformation peut être expliquée par la suppression des liaisons de l'hydrogène due au premier contact des molécules de chlorure acide qui réagissent avec les groupes OH de l'alcool polyvinylique. Dans ces conditions les molécules de l'alcool polyvinylique étant plus relaxées favorisent la réaction. A mesure que les groupes OH sont estérifiés, le volume grand des restes d'acides halogènephénoxyacétiques fixés au polymère exercent des empêchements stériques sur les groupes OH immédiatement voisins ; il en résulte un accroissement très lent du degré de transformation (fig. 1—3).

---

[8] H. Finkbeiner *J. Org. Chem.*. **30**, 2861 (1965).

[9] P. Tudoriu, «Boroproizvodenie polivinilovspirta. Disertatsia», Leningrad, Tekhnologitcheskii Institut im. «Lensoveta» 1963.

On a vérifié par analyse élémentaire la marche de la réaction et les degrés de transformation des polymères obtenus (voir p. 486, 487 et les tabl. 2, 3).

On observe une bonne concordance entre les données obtenues en employant les relations de calcul généralisées par Scondac et Dima[10] et celles de l'analyse élémentaire (C, H, Cl) en tenant compte de l'existence des restes halogènephénoxyacétiques dans la chaîne polyvinylique, rendus évidents par les spectres.

L'étude des spectres en IR des substances dont on part du complexe formé par le chlorure de l'acide -2,4-dichlorphénoxyacétique avec la pyridine et de l'alcool polyvinylique modifié explique aussi la formation du complexe intermédiare et du produit final.

Comme on peut observer sur la figure 4, le spectre du complexe préparé et purifié par nous montre la présence des groupes caractéristiques du noyau pyridinique (bande 1 500 cm$^{-1}$ pour la liaison C—N), fait démontré aussi par les résultats de l'analyse élémentaire, ainsi que par la bande du noyau benzénique substitué (bande 3 000 cm$^{-1}$ pour la liaison C—H aromatique, bande 1 600—1 800 cm$^{-1}$ pour la liaison carbonylique C = O, bande 650 cm$^{-1}$ pour le groupement aromatique C—H—Cl).

En comparant les spectres de l'alcool polyvinylique et celui du chlorure d'acide -2, 4-dichlorphénoxyacétique avec le spectre de l'alcool polyvinylique modifié (fig. 5), on observe que dans le cas du polymère qui a le degré de transformation le plus grand, la bande de 3 500 cm$^{-1}$ du groupe OH est atténuée à cause de la réaction d'estérification, et en plus apparaissent des bandes caractéristiques du reste de l'acide halogènephénoxyacétique introduit ; une bande puissante à 1 750 cm$^{-1}$ pour la liaison estérique, une bande caractéristique pour la liaison C—H→ aromatique de 1450 cm$^{-1}$ et la bande de 850 cm$^{-1}$ pour la liaison CH—Cl, substitution du noyau aromatique.

Les déterminations spectrales ont montré une anomalie en ce qui concerne les spectres de l'alcool polyvinylique pendant la période de début de la réaction d'estérification.

Quoique pendant cette période le degré de transformation soit assez avancé et conformément aux analyses chimiques, il ait les valeurs de 6,33% à 30 mn et de 9,88% à 60 mn, pourtant les spectres ne sont pas caractéristiques à ces intervalles de temps, n'ayant pas de bandes specifiques ni pour l'alcool polyvinylique, ni pour les acides halogènephénoxyacétiques. Ultérieurement, à de plus grands intervalles de temps, pendant la réaction (à 5 et 10 h) on observe nettement l'apparition des bandes caractéristiques de l'alcool polyvinylique modifié.

---

[10] I. Scondac et M. Dima, *Studii şi Cercetări Chim.. Acad. R. P. R.. Fil. Iaşi*, **13**, 217 (1962).

L'hypothèse d'une dégradation thermique de l'alcool polyvinylique a été partiellement écartée puisque le chauffage de celui-ci dans nos conditions de réaction, sans chlorure acide, n'a produit aucune modification dans son aspect. Sur cette intéressante manière de se comporter, nous reviendrons dans nos études ultérieures.

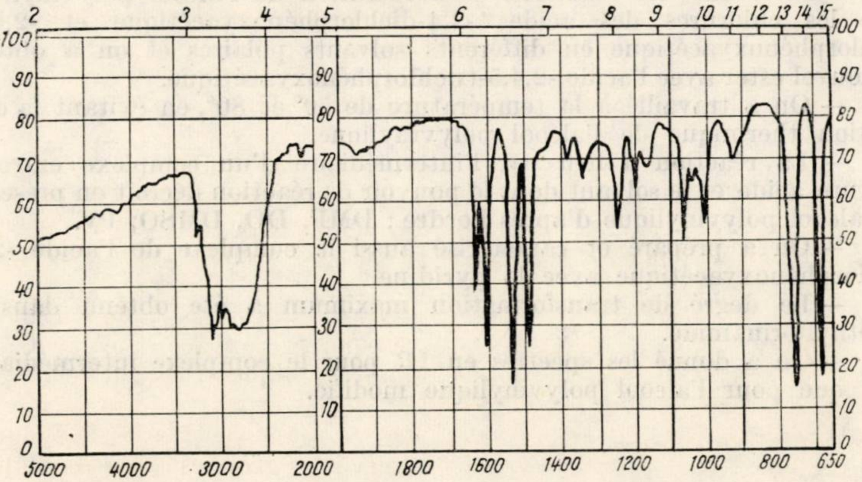


Fig. 4. — Spectre en IR du complexe de la pyridine avec le chlorure de l'acide -2,4-dichlorphénoxyacétique.

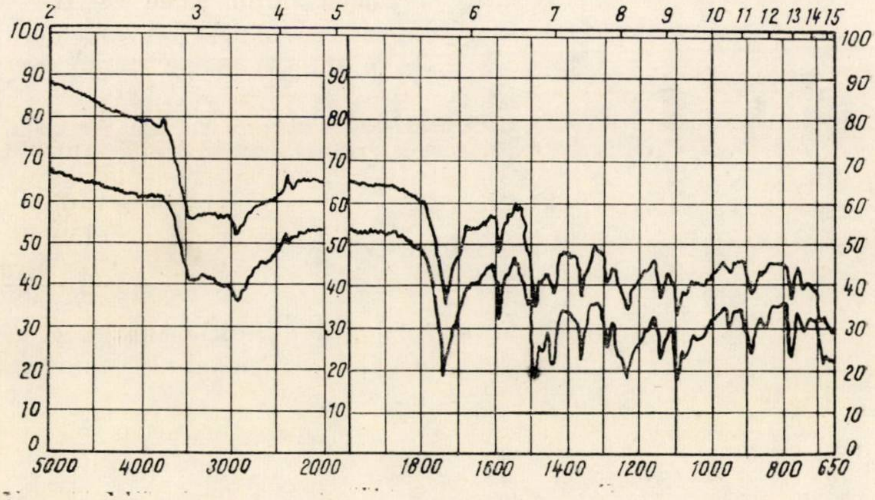


Fig. 5. — Spectre en IR de l'alcool polyvinylique modifié avec le chlorure de l'acide -2,4-dichlorphénoxyacétique :

courbe *1* après 3 heures de réaction ; courbe *2* après 7 heures de réaction.

## CONCLUSIONS

On a étudié les réactions d'estérification de l'alcool polyvinylique avec les chlorures des acides -2,4-dichlorphénoxyacétique et -2,4,5-trichlorphénoxyacétique en différents solvants polaires et on a obtenu un nouvel ester avec l'acide -2,4,5-trichlorphénoxyacétique.

— On a travaillé à la température de 50° et 80°, en évitant la destruction thermique de l'alcool polyvinylique.

— La réaction a lieu par l'intermédiaire d'un complexe entre le chlorure acide et le solvant dont le pouvoir de réaction décroît en présence de l'alcool polyvinylique d'après l'ordre : DMF, DO, DMSO, Py.

— On a préparé et caractérisé aussi le complexe de l'acide -2,4-dichlorphénoxyacétique avec la pyridine.

— Le degré de transformation maximum a été obtenu dans la diméthylformamide.

— On a donné les spectres en IR pour le complexe intermédiaire, ainsi que pour l'alcool polyvinylique modifié.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 493–503 (1968)

# ULTRAROTSPEKTREN VON HOMO- UND COPOLYMEREN DES VINYLACETATS. II[1]

## VINYLACETAT-MALEINSÄUREDIESTERCOPOLYMERE

I. NANU, R. BACALOGLU und GR. POP

aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Timişoara,
str. Bocşei, 6 und

der Forschungsabteilung der Chemischen Betriebe Rîşnov, Braşov

*Eingegangen am 3. Mai 1966*

Es wurden die Ultrarotspektren verschiedener Copolymere des Vinylacetats mit Alkylmaleaten im Bereich von 400–4000 $cm^{-1}$ bestimmt und gedeutet (Tabelle 1 und 2). Die untersuchten Copolymere sind in festem Zustand amorph. Ihre Ultrarotspektren weisen, selbst im Falle ganz verschiedener Alkyl- oder Arylreste des Maleincomonomers, auf große strukturelle und konfigurative Ähnlichkeit. Eine lineare Abhängigkeit des Extinktionsverhältnisses der Banden im Bereiche 1240 $cm^{-1}$ und 1170 $cm^{-1}$, sowie 1750 $cm^{-1}$ und 1170 $cm^{-1}$ wird gegenüber dem reziproken Wert der Maleincomonomerkonzentration ((3) und (5)) gefunden, welche zu analytischen Zwecken ausgewertet werden kann. Gleichzeitig konnte eine Verminderung der molaren Extinktionskoeffizienten der Banden in dem Maß beobachtet werden, in dem die Atome, deren Schwingungen sie bestimmen, sich der makromolekulären Seitenkettemehrnähern.

Die Vinylacetat-Maleinsäurediestercopolymere haben in letzter Zeit als Klebstoffe und internplastifizierte Filmbildner immer mehr neue Anwendungsgebiete.

Die Schwingungsspektren des Polyvinylacetats wurden schon von vielen Autoren untersucht.

Das von Thompson und Torkington[2] erstmalig durchgeführte Studium wurde von Elliott und Mitarbeitern[3] erweitert und vervollständigt. Letztere bestimmten das Absorptionsspektrum im Bereiche von 700–3 600 $cm^{-1}$ und benutzten die mit Hilfe von Dichroismus erhaltenen Ergebnisse, um die Banden zwischen 700–1700 $cm^{-1}$ einzuordnen.

Simon und Mitarbeiter[4] analysierten die Stufenpolymerisation des Vinylacetats durch Raman Spektren, während Stork und Schneider[5] die UR-Spektren des Polyvinylacetats und einiger Testsubstanzen wie: Isopropylacetat, Diacetat des 2, 4-Pentandiols und Triacetat des 2, 4, 6-Heptantriols bestimmten.

---

[1] I. Mitt.: I. Nanu, R. Bacaloglu und Gr. Pop, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 975 (1966).

[2] H. W. Thompson und P. Torkington, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 246 (1945).

[3] A. Elliott, E. J. Ambrose und R. B. Temple, *J. Chem. Phys.*, **16**, 877 (1948).

[4] A. Simon, M. Mücklich, D. Kunath und G. Heintz, *J. Polymer. Sci.*, **30**, 201 (1958).

[5] J. Stork und B. Schneider, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 1946 (1963).

Zur Untersuchung verschiedener Copolymere wäre eine einfache Bestimmungsmethode ihres Monomergehaltes äußerst notwendig.

Häufig appeliert man zu diesem Zwecke an verschiedene physikochemische Methoden, unter welchen die Ultrarotspektralanalyse eine wichtige Rolle spielt. Für Copolymere der Malein-, Fumarin- und Acrylsäureester mit Vinylacetat wurde bereits eine auf ihre kernmagnetischen Resonanzspektren gestützte Methode ausgearbeitet.[6]

In dieser Arbeit wurde die bekannte Methode [7-9] des Verhältnisses der Intensitäten zweier, je einem Monomer charakteristischen Bande verwendet.

## EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND IHRE DEUTUNG

Abbildung 1 wiedergibt das Spektrum des Copolymers des Dibutylacetats, das an einem Polymerfilm aus Acetonlösung auf KBr-Platten erhalten wurde.

Abbildung 2 wiedergibt das Spektrum der vorher erwähnten Copolymere (in 5%iger $CCl_4$-Lösung aufgenommen).

Wie bereits bekannt,[8] sind die Ultrarotspektren jener Polymere mit Kristall- oder Halbkristallstruktur verschieden von denen der amorphen oder flüssigen (Lösung oder Schmelze) Polymere. Vergleicht man die im Film, mit jenen in Lösung aufgenommenen Spektren, so kann man folgern, daß die von uns untersuchten Verbindungen amorph sind (Abb. 1, 2).

Um die erhaltenen Banden den charakteristischen Strukturelementen des Vinylacetats oder des Maleinsäureesters leichter zuordnen zu können, vergleicht man die UR-Spektren einiger Dibutylmaleinsäurediestercopolymere (mit 32,8% bzw. 10% Maleincomonomer), mit den UR-Spektren des Polyvinylacetats selbst (Abb. 1, 3, 4).

Die durch diesen Vergleich erzielten Ergebnisse und jene durch Analogie für die restlichen Copolymere erhaltenen, sind in Tabelle 1 und 2 angeführt.

Verschiedene Banden, welche als Strukturelemente des Vinylacetatrestes gedeutet wurden, konnten aufgrund der schon erwähnten Literaturangaben, [2-5] den einzelnen Schwingungen zugeschrieben werden. Die, den Strukturelementen des Maleinsäurediesterrestes entsprechenden Banden werden genau wie die Spektrenbanden der Monomere [1] gedeutet.

Die Ähnlichkeit ihrer Spektren läßt auch auf eine weitgehende Ähnlichkeit der Struktur und Konfiguration dieser Copolymere schließen.

Vergleicht man die Spektren aus Abb. 1, 3 und 4 und das Ultrarotspektrum des Butylmaleats, so zeigt sich, daß die Bande der Wellen-

---

[6] M. W. Dietrich und R. E. Keller, *Analyt. Chem.*, **36**, 2174 (1964).

[7] A. Miyake, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **62**, 1449 (1959).

[8] R. Zbinden ,,Infrared Spectroscopy of High Polymers'' Academic Press. New York—London, 1964.

[9] H. V. Drushel und F. A. Iddings, *Analyt. Chem.*, **35**, 28 (1964).

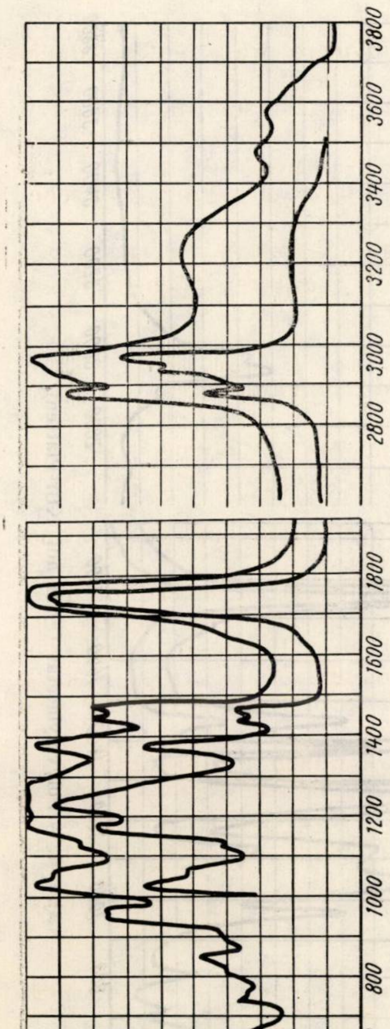


Abb. 1. — Copolymere des Vinylacetats mit Di-n-butylmaleat (32,8 % Maleinsäureester) (Film auf KBr Platten).

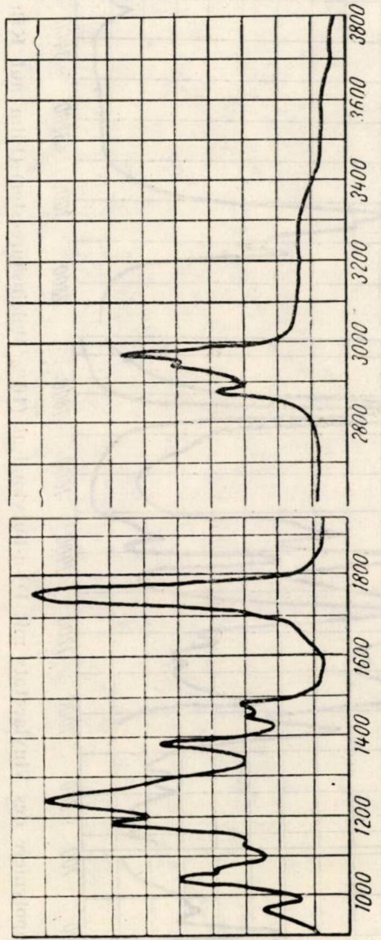


Abb. 2. — Copolymere des Vinylacetats mit Di-n-butylmaleat (32,8 % Maleinsäureester) (5 %ige $CCl_4$-Lösung).

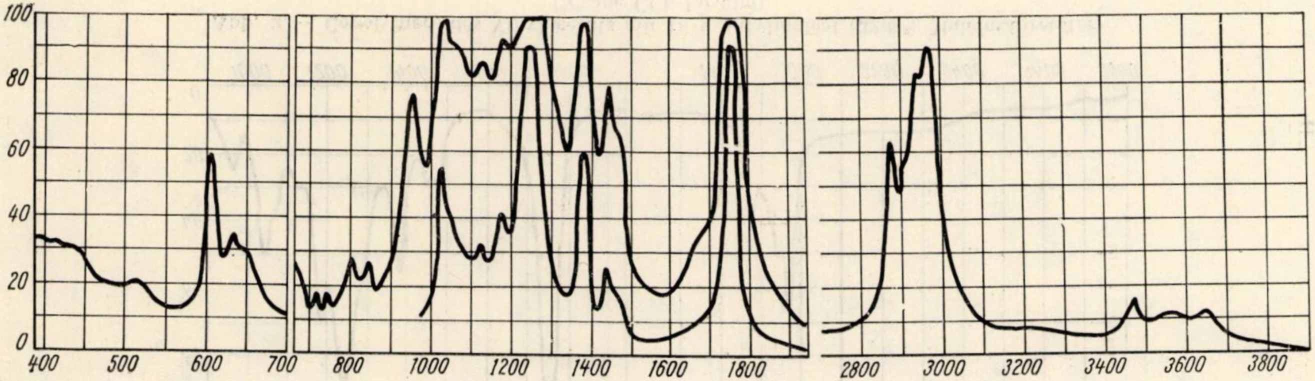


Abb. 3. – Copolymere des Vinylacetats mit Di-n-butylmaleat (10 % Maleinsäureester) (Film auf KBr-Platten).

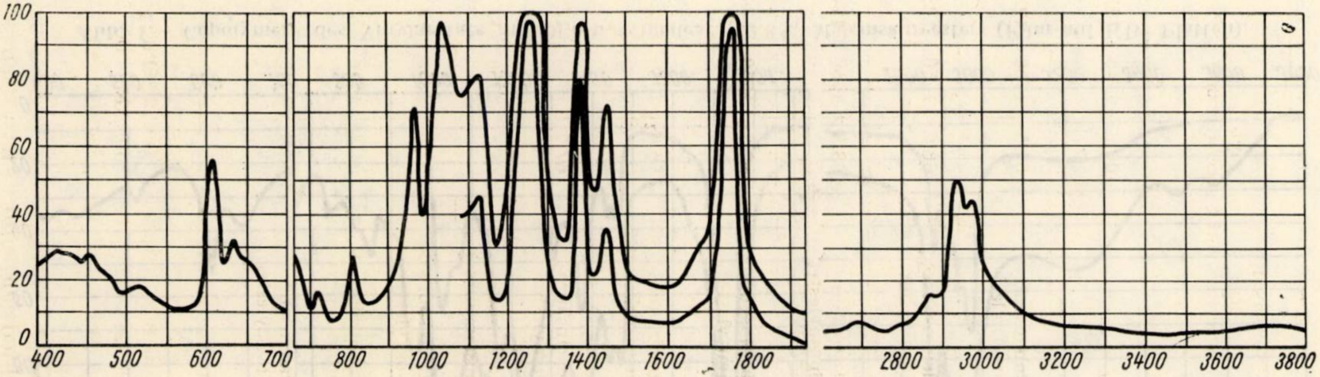


Abb. 4. – Polyvinylacetat (Film auf KBr-Platten).

*Tabelle 1*

**Die charakteristischen Banden der aus Vinylacetat hervorgegangenen Reste, die auch in den Spektren der Copolymere wiedergefunden werden**

| Nr. | Copolymere des Vinylacetats mit: | % Vinylacetat | Estergruppe |  |  | CH$_3$-Gruppe |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  | $\nu_{C=O}$* | $\nu_{C-CO} + \nu_{CO-O}$ | $\delta_{C=O}$* | $\delta_{CH_3}$* symm | $\delta_{CH_3}$* antisymm | Deformations- und Skelett-Schwingung |
| XI | — | 100 | 1745 | 1255*, 1125, 1040 | 605 | 1375 | 1442 | 1025<br>950<br>805 |
| I | Maleinsäure-dimethylester | 65,5 | 1750 | 1235*, 1125, 1040 | 605 | 1380 | 1445 | 1025<br>950<br>805 |
| II | Maleinsäure-diäthylester | 66,0 | 1750 | 1235*, 1100, 1040 | 605 | 1375 | 1445 | 1025<br>950<br>795 |
| III | Maleinsäure-dipropylester | 63,3 | 1750 | 1240*, 1120, 1030 | 605 | 1375 | 1440 | 1035<br>945<br>805 |
| IV | Maleinsäure-dibutylester | 67,2 | 1750 | 1240*, 1120, 1062 | 605 | 1375 | 1440 | 1030<br>950<br>810 |
| V | Maleinsäure-diisobutylester | 66,6 | 1750 | 1235*, 1115, 1070 | 605 | 1375 | 1435 | 1025<br>945<br>805 |
| VI | Maleinsäure-diamylester | 67,7 | 1750 | 1235*, 1120, 1045 | 605 | 1375 | 1437 | 1025<br>945 |
| VII | Maleinsäure-diisoamylester | 64,8 | 1750 | 1235*, 1120, 1045 | 605 | 1375 | 1437 | 1025<br>947 |
| VIII | Maleinsäure-di-n-oktylester | 67,9 | 1755 | 1235*, 1125, 1025 | 605 | 1375 | 1437 | 1025<br>955 |
| IX | Maleinsäure-di-2-äthyl-n-hexylester | 64,3 | 1750 | 1235*, 1125, 1030 | 605 | 1380 | 1435 | 1030<br>955 |
| X | Maleinsäure-dibenzylester | 63,0 | 1750 | 1235*, 1120, 1030 | 605 | 1378 | 1440 | 1030<br>955<br>810 |

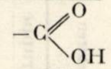
* Die Banden überdecken sich ganz oder teilweise.

zahl 1240 cm$^{-1}$ durch Überlagerung der Schwingungen der Carboxylgruppe des Essigsäurerestes und der beiden Carboxylgruppen der Maleinsäure entsteht, während die Bande der Wellenzahl 1175 cm$^{-1}$ nur letzteren zu verdanken ist.

Diese Feststellung kann, da beide Banden genügend stark und unterschiedlich sind, analytisch zur Bestimmung der molaren Konzentration des Vinylacetats ($C_A$) und Butylmaleats ($C_M$) verwendet werden.

*Tabelle 2A*

**Die für den Maleinsäurediestern charakteristischen Banden, die auch in den Spektren der Copolymere wiedergefunden werden**

| Nr. | Copolymere des Vinylacetats mit : | % Maleinsäurediester | Estergruppe | | | $CH_3$-Gruppe | | | | $CH_2$-Gruppe | | | | | Skelett-Schwingung |  OH Valenz-Schw. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\nu_{C=O}$* | $\nu_{C-CO}$ + $\nu_{CO-O}$ | $\delta_{C=O}$* | Valenz-Schw. | | Deformations-Schw. | | Valenz-Schw. | | Deformations-Schw. | | | | |
| | | | | | | anti-symm | symm | anti-symm* | symm* | anti-symm | symm | Scheren-Schw. | Nick-Schw.* | Schaukel-Schw. | | |
| I. | Maleinsäure-dimethylester | 34,5 | 1750 | 1165<br>1235* | 605 | 3005 | 2960 | 1375 | 1445 | — | — | — | — | — | — | 3580<br>3100 |
| II. | Maleinsäure-diäthylester | 34,0 | 1750 | 1180<br>1235* | 605 | 2987 | 2915 | 1375 | 1450 | 2942 | 2880 | 1472 | 1375 | 860 | 1030 | 3580 |
| III. | Maleinsäure-dipropylester | 36,7 | 1750 | 1175<br>1235* | 605 | 2975 | 2900 | 1375 | 1440 | 2945 | 2885 | 1470 | 1375 | 915 | 1035<br>975 | 3580<br>3200 |
| IV. | Maleinsäure-dibutylester | 32,8 | 1750 | 1175<br>1235* | 605 | 2965 | 2905 | 1375 | 1440 | 2940 | 2887 | 1470 | 1375 | 740 | 1030<br>910<br>850 | 3580<br>3200 |
| V. | Maleinsäure-diisobutylester | 33,4 | 1750 | 1175<br>1235* | 605 | 2967 | 2900 | 1375 | 1437 | 2940 | 2880 | 1475 | 1375 | 920 | 1005<br>970 | — |
| VI. | Maleinsäure-diamylester | 32,3 | 1750 | 1170<br>1232* | 605 | 2962 | 2877 | 1375 | 1437 | 2940 | 2870 | 1470 | 1375 | 725 | 1125<br>1075<br>1025<br>970 | 3570<br>3200 |
| VII. | Maleinsäure-diisoamylester | 35,2 | 1750 | 1170<br>1235* | 605 | 2962 | 2910 | 1375 | 1437 | 2940 | 2876 | 1472 | 1380 | ? | 1120<br>1045<br>1025<br>970 | 3570<br>3200 |
| VIII. | Maleinsäure-di-n-oktylester | 32,1 | 1755 | 1165<br>1235* | 605 | 2960 | 2870 | 1375 | 1437 | 2930 | 2860 | 1472 | 1375 | 725 | 1125<br>1040<br>1070<br>900<br>805 | 3580<br>3200 |
| IX. | Maleinsäure-di-2-äthyl-n-hexylester | 35,7 | 1750 | 1175<br>1255* | 605 | 2965 | 2880 | 1380 | 1435 | 2937 | 2866 | 1470 | 1375 | 725 | 1125<br>1075<br>1030<br>965<br>905<br>775 | 3580<br>3200 |

* Die Banden überdecken sich ganz oder teilweise.

*Tabelle 2B*

**Die für Di-bezylmaleat charakteristischen Banden, die auch im Spektrum seines Copolymers mit Vinylacetat wiedergefunden werden**

| Nr. | Maleinsäure-dibenzylester % | Phenylgruppe | | | | | $CH_2$-Gruppe | | | | | Estergruppe | | | $-\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/\mathrm{O}}{\diagdown\mathrm{OH}}$ OH Valenz-Schw. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | CH-Valenz-Schwingung | CH-Deformations-Schw. | | Skelett-Schw. | | CH-Valenz-Schw. | | CH-Deformations-Schw. | | | Valenz-Schw. C=O | Valenz-Schw. O—CO C—CO | Deformations-Schw. C=O | |
| | | | außerhalb der Ebene | in der Ebene | außerhalb der Ebene | in der Ebene | anti-symm | symm. | Scheren-Schw. | Nick-Schw. | Schaukel-Schw. | | | | |
| X. | 37,0 | 3015 | 700 | 1115 | | | | | | | | | | | |
| | | 3037 | 735 | 1080 | 465 | 1612 | 2960 | 2897 | 1460 | 1378 | 915 | 1750* | 1165<br>1235* | 605* | 3580<br>3180 |
| | | 3070 | 755 | 980 | 500 | 1592 | | | | | | | | | |
| | | 3092 | | | | 1505 | | | | | | | | | |
| | | 3115 | | | | | | | | | | | | | |

* Die Banden überdecken sich ganz oder teilweise.

Setzt man voraus, daß das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist, so gilt für die Extinktion der Bande 1240 $\text{cm}^{-1}$ $(E)$ bzw. jener von 1175 $\text{cm}^{-1}$ $(E')$ die Gleichung:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = k_A C_A d + k_M C_M d \tag{1}$$

$$E' = \log \frac{I'_0}{I'} = k'_M C_M d \tag{2}$$

wobei $k_A$ und $k_M$ die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden des Vinylacetats (A) und Butylmaleats (M) im Bereiche 1240 $\text{cm}^{-1}$ und $k'_M$ den entsprechenden Wert des letzteren im Bereiche 1170 $\text{cm}^{-1}$ darstellen. Das Verhältnis der beiden Gleichungen führt zu:

$$\frac{E}{E'} = \frac{k_A}{k'_M} \frac{C_A}{C_M} + \frac{k_M}{k'_M}$$

Zieht man in Betracht, daß $C_A + C_M = 1$, so wird

$$\frac{E}{E'} = \frac{k_A}{k'_M} \left( \frac{1}{C_M} - 1 \right) + \frac{k_M}{k'_M} \tag{3}$$

Wenn man das Verhältnis der Extinktionen $E/E'$ als Funktion des Wertes $\left( \frac{1}{C_M} - 1 \right)$ darstellt, so muß man eine Gerade erhalten. Bestimmt man die Extinktionen mittels der durch das Grundlinienverfahren gemessenen Absorptionsintensitäten,[10] so erhält man tatsächlich, im Falle von 4 Copolymeren mit verschiedenem n-Dibutylmaleat-Gehalt, nach graphischer Darstellung, im Bereiche experimenteller Streuungen, eine Gerade (runde Punkte in Abb. 5). Es wurde beobachtet, daß auch jene, für die restlichen Alkyl- und Arylalkylmaleate auf gleichem Wege erhaltenen Punkte, sich auf derselben Geraden befinden (X in Abb. 5). Daraus folgt, daß die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten $k_M$ und $k'_M$ unabhängig von den Alkyl -oder Arylalkylresten des Malein-Comonomers sind. Auch läßt sich daraus schließen, daß die Valenzschwingungen -C-CO und —CO—O—, nicht aber die Schwingung O-Alkyl, den bedeutendsten Beitrag zu Bildung der Banden von 1240 $\text{cm}^{-1}$ und 1170 $\text{cm}^{-1}$ leisten. Somit wird unsere bereits in der vorigen Arbeit[1] aufgestellte Beobachtung, wonach die Alkylreste aus den Maleinsäurediestern die Schwingungen 1240 $\text{cm}^{-1}$ und 1175 $\text{cm}^{-1}$ wenig beeinflussen, bewiesen.

Aus Abbildung 5 und Gleichung (3) gelangt man zu:

$$\frac{k_A}{k'_M} = 1{,}44 \text{ und } \frac{k_M}{k'_M} = 0{,}60$$

Woraus folgt, daß:

$$\frac{k_A}{k_M} = 2{,}40 \text{ (für 1240 cm}^{-1}\text{)}$$

---

[10] I. Kössler, „Methoden der Infrarot-Spektroscopie in der chemischen Analyse", Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1961, S. 105.

Der molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl 1240 $cm^{-1}$ ist, dank der Acetatgruppen die die Hydroxylgruppen der Kette esterifizieren, ungefähr 5mal größer als der jener Carboxylgruppen, die unmittelbar an die Kette gebunden sind, (wenn jedem Maleinsäurerest 2 Carboxylgruppen entsprechen). Somit wird der Einfluß des Atoms, an welches die $\mathrm{O{-}\overset{|}{C}{=}O}$ Gruppe gebunden ist, bemerkbar. Im ersten Falle ist diese Gruppe an ein freies Methyl, im zweiten jedoch an die hochmolekuläre Kette selbst gebunden.

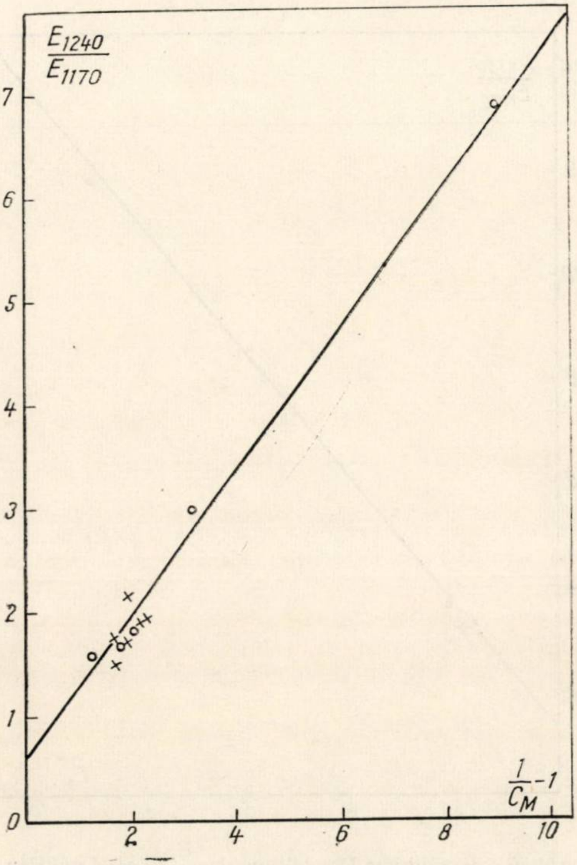


Abb. 5. — Graphische Darstellung des $\frac{E_{1240}}{E_{1170}}$ als Funktion des $\frac{1}{C_M} - 1$.

Die Bande bei $\sim 1750$ $cm^{-1}$, entsprechend der Valenzschwingung $>C{=}O$ aus der Carboxylgruppe, ist ebenfalls eine für zwei Strukturelemente gemeinsame Bande. Sie ist genügend stark und ausgeprägt, um ähnlich wie Bande 1240 $cm^{-1}$ ausgewertet werden zu können.

Bezeichnet man ihren Extinktionskoeffizient mit $E''$, so gilt die Gleichung:

$$E'' = \log \frac{I_0''}{I''} = k''_{\mathrm{A}} \cdot C_{\mathrm{A}} \cdot d + k''_{\mathrm{M}} C_{\mathrm{M}} d \tag{4}$$

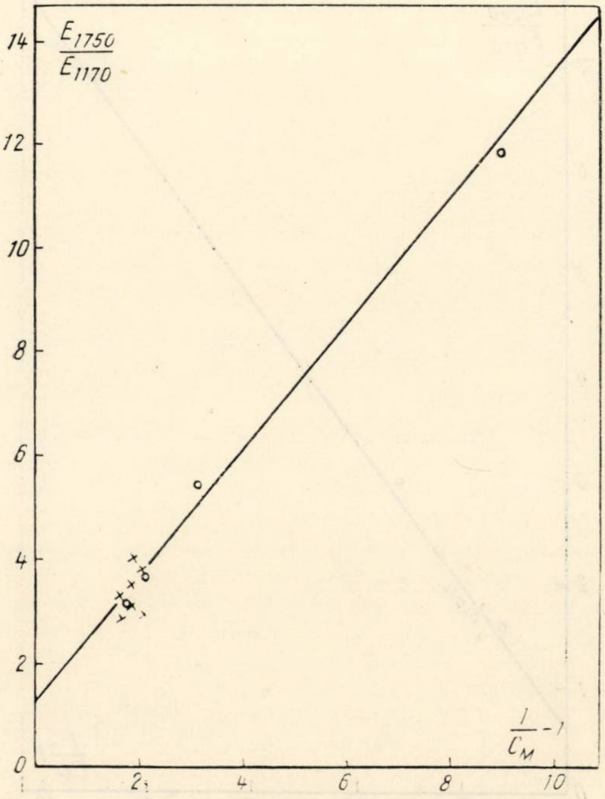


Abb. 6. — Graphische Darstellung des $\frac{E_{1750}}{E_{1170}}$ als Funktion des $\frac{1}{C_{\mathrm{M}}} - 1$.

oder nach Teilung durch $E'$ (Gleichung 2) und Einsetzung des Wertes von $C_{\mathrm{A}}$:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{k''_{\mathrm{A}}}{k'_{\mathrm{M}}} \left( \frac{1}{C_{\mathrm{M}}} - 1 \right) + \frac{k''_{\mathrm{M}}}{k'_{\mathrm{M}}} \tag{5}$$

Abbildung 6 zeigt die graphische Darstellung des $E''/E'$ als Funktion des $\left( \frac{1}{C_{\mathrm{M}}} - 1 \right)$. Die Linearität wird im Bereiche experimenteller Streuungen beibehalten. Wie ersichtlich, erhält man, genau wie im ersten Falle, für jedwelchen der untersuchten Copolymere dieselbe Gerade.

Aus Abbildung 6 und Gleichung (5) folgt:

$$\frac{k''_A}{k'_M} = 1{,}21 \quad \frac{k''_M}{k'_M} = 1{,}25 \quad \text{demnach ist} \quad \frac{k''_A}{k''_M} = 0{,}970$$

Der so berechnete molare Extinktionskoeffizient bei 1750 $cm^{-1}$, für die, unmittelbar an die hochmolekuläre Kette gebundene Carboxylgruppe, ist ungefähr 2mal kleiner als jener der durch ein O-Atom gebundenen C=O-Gruppe. Folglich ist auch in diesem Falle, wenn auch in kleinerem Maße als vorher, der Einfluß der Kette spürbar. Dieses Verhalten läßt sich nur dann erklären, wenn man die Anordnung der verschiedenen Gruppen innerhalb der Makromoleküle in Betracht zieht. Die für diese Schwingung verantwortlichen —C=O-Gruppen aus den Maleinsäureresten sind nicht direkt an der Bildung der Stammkette beteiligt, wie vorhergehende, sondern bloß unmittelbar mit dieser verknüpft.

Aufgrund der oben erwähnten Beobachtungen kann eine einfache und genaue Methode der Copolymeranalyse ausgearbeitet werden. In künftigen Arbeiten werden wir uns damit eingehender beschäftigen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Das von uns untersuchte Polyvinylacetat und die Copolymere wurden durch Polymerisation in Acetonlösung bei 62° und bei einem durchschnittlich weniger als 10%igen Umsetzungsgrad der Monomere erhalten. Als Initiator wurde Benzoylperoxyd (1% auf das Gewicht des Monomers berechnet) verwendet. Die Trennung und Reinigung der Copolymere wurde mit Hilfe eines Nichtlösungsmittels durch wiederholtes Fällen vorgenommen. Die Copolymere konnten durch totales Verseifen, Abtreiben der Essigsäure und nachheriges Titrieren, bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert werden. Das Molekulargewicht wurde durch den K-Wert der Fickentscher-Gleichung charakterisiert, der für alle untersuchten Copolymere zwischen 37—41 schwankte.

Zur Ausführung der Ultrarotspektren wurden Polyvinylacetat der Firma ,,Uzinele chimice Rişnov'', Qualität I, ohne vorherige Reinigung ($n_{20}^{D} = 1{,}3957$, 99,996%ig) und die, von uns hergestellten Maleinsäurediester[1] verwendet.

Die Ultrarotspektren wurden mit dem Doppelstrahlgerät UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, mit KBr-, NaCl- und LiF-Prismen in auf KBr aufgetragenen Filmen aufgenommen. Einige Copolymere, wie jene mit Dibutyl-, Di-n-oktyl- und Di-2-äthyl-n-hexylmaleat wurden auch in Form von 5%igen $CCl_4$-Lösungen in NaCl-Küvetten von 0,066 mm Schichtdicke untersucht.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 493—503 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 505–512 (1968)

# INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES. XVI[1]

## DIELS-ALDER SYNTHESES OF *cis*-3.4-DICHLORO-CYCLOBUTENE WITH CYCLIC DIENES

MARGARETA AVRAM, I. G. DINULESCU, GH. D. MATEESCU
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Polizu, 1

*Received December 2, 1967*

Diels-Alder adducts of *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene (**1**) with cyclopentadiene, hexachloro-cylopentadiene, 5.5-dimethoxy-1.2.3.4-tetrachloro-cyclopentadiene, tetracyclone and furan are described.

We have previously reported[2] a Diels-Alder reaction of *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene (**1**) with 2.5-diphenyl-3.4-benzofuran. Since diphenylbenzofuran is a very reactive diene in Diels-Alder syntheses,[3] owing to the transformation of the orthoquinonoid form of the diene to an aromatic structure, we aimed at investigating the dichloro-cyclobutene behaviour as a dienophile towards other cyclic dienes, of a more usual type.

*cis*-3.4-Dichloro-cyclobutene (**1**) gave a normal adduct with cyclopentadiene. In this adduct, the cyclobutane ring is very likely *endo* towards the cyclohexane ring, according to Alder and Stein's rule[4] of double bond accumulation in Diels-Alder reaction. The configuration of the two chloro atoms was not so apparent. Therefore, two formulas — **2a** and **2b** — had to be considered for the adduct. The former appeared to be more correct since the two halogen atoms could not be eliminated with metals, for instance on treatment with lithium amalgam, in ethereal solution, with zinc-copper in warm ethanol, with lithium-aluminium hydride on prolonged boiling in tetrahydrofuran. This lack of reactivity may be explained by the fact that the approach of the reagent is sterically hindered. Hence the Diels-Alder adduct of cyclopentadiene with *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene was assigned the structure **2a**, of *cis*-3.4-dichloro-tricyclo[4.2.1.0$^{2.5}$]non-7-ene.

---

[1] Part XV: M. Avram, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 9 (1966).

[2] M. Avram, I. G. Dinulescu, M. Elian, M. Fărcașiu, E. Marica, G. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 372 (1964).

[3] G. Wittig, W. Stilz and E. Knauss, *Angew. Chem.*, **70**, 166 (1958); G. Wittig, H. Hörle, E. Knauss and K. Niethammer, *Chem. Ber.*, **93**, 951 (1960).

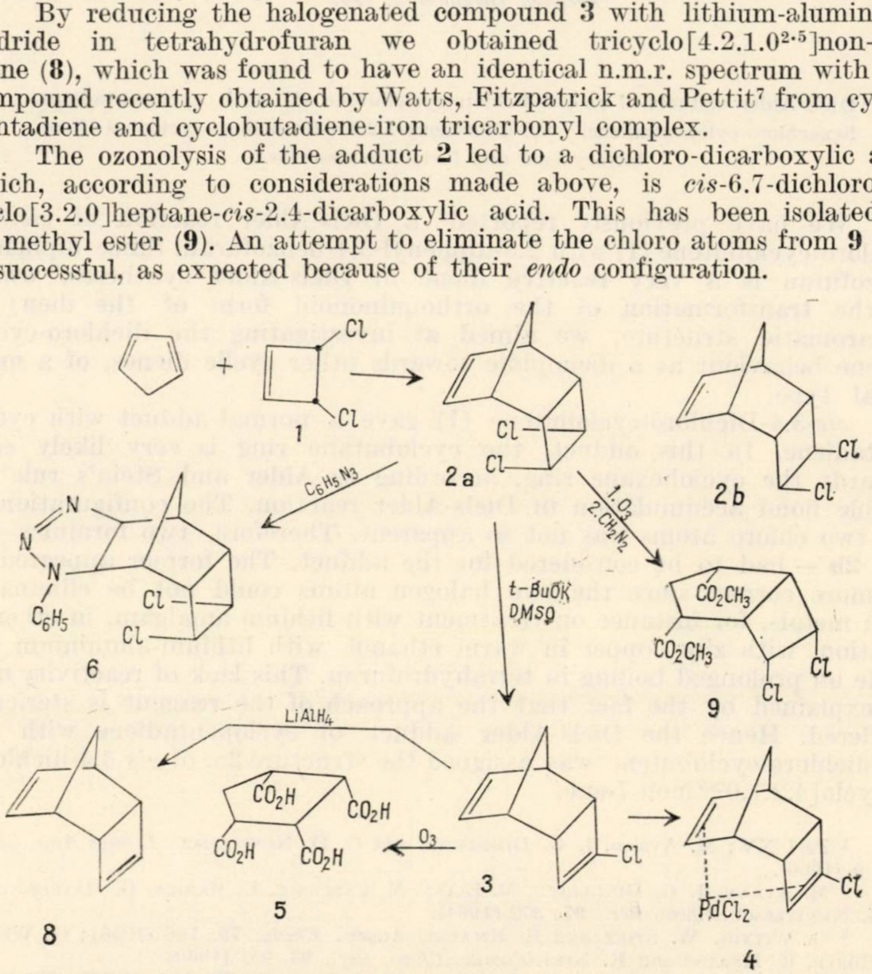
[4] K. Alder and G. Stein, *Angew. Chem.*, **47**, 837 (1934); **50**, 510 (1937); K. Alder and R. Schmitz-Josten, *Liebigs Ann. Chem.*, **595**, 18 (1955); R. Hoffmann and R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4388 (1965).

On treatment with potassium tert.-butoxide in dimethyl-sulfoxide, the compound **2** eliminated one mole of hydrochloric acid yielding a compound to whom the structure of 3-chloro-tricyclo[4.2.1.$0^{2.5}$] nona-3.7-diene (**3**) was ascribed, in view of the following experimental results. With a benzenic solution of benzonitrile-palladium chloride, compound **3** gave a complex with molecular formula $C_9H_9Cl \cdot PdCl_2$. The formation of this complex involves the participation of two ethylenic double bonds, as shown in **4**. On the other hand, by ozonolysis of **3**, the known[5] *all-cis*-1.2.3.4-cyclopentane-tetracarboxylic acid (**5**) was obtained. The *endo* configuration of cyclobutane ring was thus proved for the compounds in this series.

Compound **2** contains a reactive double bond which enabled it to give the adduct **6** with phenyl-azide; by addition of chlorine the tetrachloro-derivative **7** was formed, in which the chloro atoms in 7 and 8 positions are very likely to be *cis*, as in an example described in literature.[6]

By reducing the halogenated compound **3** with lithium-aluminium hydride in tetrahydrofuran we obtained tricyclo[4.2.1.$0^{2.5}$]non-3.7-diene (**8**), which was found to have an identical n.m.r. spectrum with the compound recently obtained by Watts, Fitzpatrick and Pettit[7] from cyclopentadiene and cyclobutadiene-iron tricarbonyl complex.

The ozonolysis of the adduct **2** led to a dichloro-dicarboxylic acid which, according to considerations made above, is *cis*-6.7-dichloro-bicyclo[3.2.0]heptane-*cis*-2.4-dicarboxylic acid. This has been isolated as its methyl ester (**9**). An attempt to eliminate the chloro atoms from **9** was unsuccessful, as expected because of their *endo* configuration.



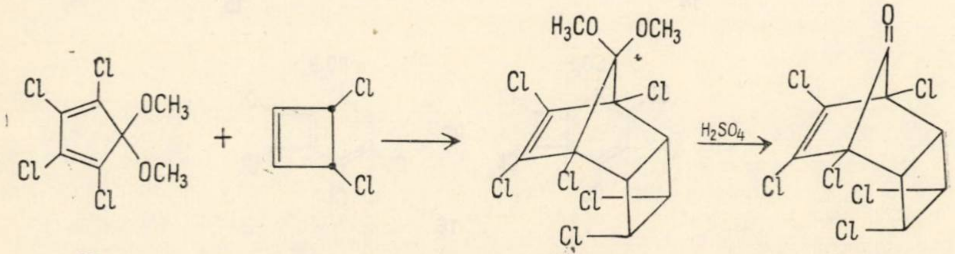
---

[5] K. Alder, H. H. Mölls and R. Beeber, *Liebigs Ann. Chem.*, **611**, 7 (1958).

[6] H. Kwart and L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4079 (1954).

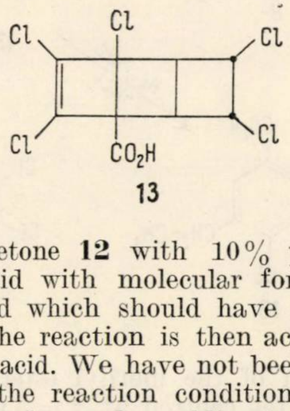
[7] L. Watts, J. D. Fitzpatrick and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 623 (1966).

Similarly to cyclopendatiene, 5.5-dimethoxy-1.2.3.4-tetrachloro-cyclopentadiene[8] (**10**) yielded with **1** an adduct; by analogy, we assume it to have the structure of 1.3.4.6.7.8-hexachloro-9.9-dimethoxy-tricyclo-[4.2.1.$0^{2.5}$]non-7-ene (**11**). The ketal **11** underwent hydrolysis when shaken with concentrated sulphuric acid, according to McBee's procedure,[8] yielding 1.3.4.6.7.8-hexachloro-tricyclo[4.2.1.$0^{2.5}$]non-7-ene-9-one (**12**). The carbonyl group in a strained bridge, in **12**, exhibits a high stretching frequency ν CO, in agreement with the behaviour of similar compounds described in literature.[9]



**10** **1** **11** **12**

The chloro-ketone **12** has been synthesized with a view to converting it, by a Faworsky reaction, to a tricyclo[4.2.0.$0^{2.5}$]octane derivative with the structure **13**. The interest for this compound, which is related to cyclobutadiene dimers, appeared in connection with our earlier studies in this series.[10] By Faworsky-type rearrangement strained cyclobutane rings have been recently obtained.[11]



**13**

By treating the ketone **12** with 10% potassium hydroxide we obtained a carboxylic acid with molecular formula $C_9H_4Cl_4O_2$, instead of a $C_9H_5Cl_5O_2$ compound which should have resulted in a normal Faworsky rearrangement. The reaction is then accompanied by elimination of one mole hydrochloric acid. We have not been able to prevent this elimination by modifying the reaction conditions. The $C_9H_4Cl_4O_2$ acid is stable towards heating and can be sublimated without decomposition.

Structures of type **14**, which should readily change to **15**, are not consistent with this remarkable thermical stability. Neither are the

---

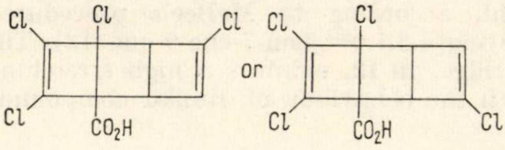
[8] J. S. Newcomer and E. T. McBee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 946, (1949).

[9] M. Avram and G. D. Mateescu, "Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucharest, 1966, pag. 423.

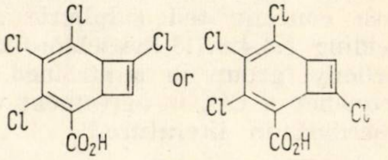
[10] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 382 (1964).

[11] P. E. Eaton and T. W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1954); **86**, 962 (1964).

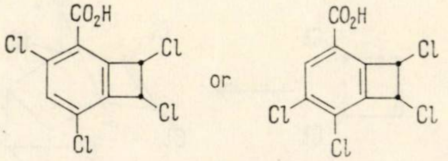
**15**-type structures which should turn on heating to cyclooctatetraene valency-tautomeric structures, a fact which was not observed. We have also considered the aromatic structures **16**.


Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
CO2H
or
Cl
Cl
CO2H
Cl

14

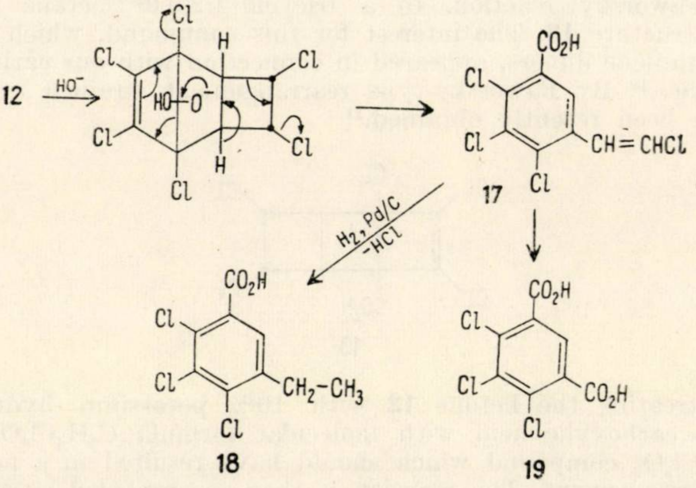

Cl
Cl
Cl
Cl
CO2H
or
Cl
Cl
Cl
Cl
CO2H

15


CO2H
Cl
Cl
Cl
Cl
or
CO2H
Cl
Cl
Cl
Cl

16

The n.m.r. spectrum suggests however formula **17** for the $C_9H_4Cl_4O_2$ compound.


12
HO⁻
Cl
H
Cl
Cl
HO
O⁻
Cl
Cl
H
Cl
CO2H
Cl
Cl
CH=CHCl
Cl
17
H2, Pd/C
-HCl
CO2H
Cl
Cl
CH2-CH3
Cl
18
CO2H
Cl
Cl
CO2H
Cl
19

The n.m.r. spectrum of the methyl ester (more soluble than the free acid) contains a quartet centred at $\tau = 3.04$ ppm, characteristic to an AB type spectrum given by olefinic protons in the side chain ($\delta_{AB} = 22.5$ cps; $J_{AB} = 13.5$ cps). The aromatic proton shows a signal at $\tau = 2.32$ ppm. The three protons of the methyl group give rise to a strong signal at $\tau = 6.07$ ppm. The ratios of the integrated areas are 1 : 1 : 1 : 3. A compound with the structure **15** would have an ABX type spectrum, completely different from the spectrum that we have recorded.

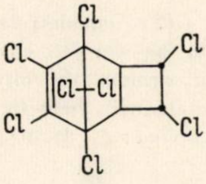
Structure **17** has also been confirmed by chemical methods. Hydrogenation over Pd/C in 0.1N sodium hydroxide led to 4.5.6-trichloro-

3-ethyl-benzoic acid (**18**), by addition of one mole of hydrogen and elimination of one mole of hydrochloric acid. In a similar way, **18**-methyl ester was obtained by hydrogenation of **17**-methyl ester with Pd/C in methanol solution.

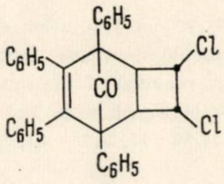
When subjected to oxidation with ozone, potassium permanganate or nitric acid, **17** yielded 4.5.6-trichloro-isophthalic acid (**19**), m.p. 320°[12] (structure confirmed by n.m.r. spectrum).

The structure of the acid **17** once established, its formation from ketone **12** by treatment with alkali may be explained as shown in the chart on page 508.

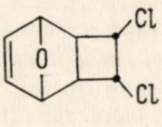
Other Diels-Alder reactions of *cis*-3.4-dichloro-cyclo-butene have been realized, with two substituted derivatives of cyclopentadiene, hexachloro-cyclopentadiene and tetracyclone. The former gave 1.3.4.6.7.8.9.9-octachloro-tricyclo$[4.2.1.0^{2,5}]$ non-7-ene (**20**). Similarly, the reaction of tetracyclone with *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene produced *cis*-3.4-dichloro-1.6.7.8-tetraphenyl-tricyclo$[4.2.1.0^{2,5}]$non-7-en-9-one (**21**) in high yield.



**20**



**21**



**22**

Furan and *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene gave on heating a low yield of the adduct **22**. Attempts to eliminate water from **22** led either to unreacted starting material or to tars.

It has also been found that *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene can easily react with 9.10-dibromo- and dimethyl-anthracene, as well as with *ortho*-quinodimethane. The properties of the obtained compounds will be subsequently described.

These experiments prove that dichloro-cyclobutene is an active dienophile which gives normal Diels-Alder reactions.

## EXPERIMENTAL

Elementary analyses were performed by Elvira Sliam and Violeta Daniel. Infrared spectra were determined with a double beam Jena UR-10 spectrophotometer. NMR spectra were obtained using the Varian A-60A spectrometer.

endo-cis-*3.4-Dichloro-tricyclo*$[4.2.1.0^{2,5}]$*non-7-ene* (**2a**). — A mixture of 5.0 g (40.6 mmoles) *cis*-3.4.-dichloro-cyclobutene (**1**) and 5.0 g (76 mmoles) cyclopentadiene was heated to boiling for 8 hrs and finally at 140° for 2 hrs. The brown reaction mixture was distilled to yield 2.0 g dicyclopentadiene, b.p. 40°/1 mm, and 4.5—5.6 g (58.5—73%) **2a**, b.p. 105°/1 mm, m. p. 43°.

---

[12] A 4.5.6- or 2.4.6-trichloro-isophthalic acid, with m.p. 223°, obtained by oxidation of trichloro-*m*-xylene, is described in literature.[13] The lower melting point indicates it to be a mixture of isomers.

[13] R. Claus and G. Burstert, *J. prakt. Chem.*, [2], **41**, 560 (1890).

*Anal.* Calcd. for $C_9H_{10}Cl_2$ : C, 57.17 ; H, 5.33 ; Cl, 37.50. Found : C, 57.44 ; H, 5.45 ; Cl, 37.50.

*IR spectrum* ($CS_2$ and $CCl_4$ ; $cm^{-1}$) : 666 vs, 743 vs, 808 ms, 836 ms, 855 s, 895 vs, 910 m, 950 w, 970 m, 1040–1050 m, 1085 m, 1180 s, 1205 s, 1220 m, 1260 s, 1290 s, 1315 w, 1350 s, 1465 m, 2875 s, 2940 vs, 2985 vs, 3070 m, 3145 w.

The same adduct **2a** was obtained in 58.5% yield heating 10 hrs at 140–150° a mixture of 5.0 g (40.6 mmoles) **1** and 5.0 g (38 mmoles) dicyclopentadiene.

*Adduct with phenyl-azide* (**6**) obtained by treating **2a** with phenyl-azide, at room temperature. Purification of the crude product by crystallization from ethanol gave the pure **6**, m.p. 193° (with dec.).

*Anal.* Calcd. for $C_{15}H_{15}Cl_2N_3$ : C, 58.46 ; H, 4.90 ; Cl, 23.00 ; N, 13.63. Found : C, 58.69 ; H, 5.21 ; Cl, 22.93 ; N, 14.13.

*Attempts of chlorine elimination from* **2a**. — The starting material **2a** was recovered unchanged after 72 hrs boiling with lithium-aluminium hydride in tetrahydrofuran, 12 hrs boiling with zinc-copper alloy in ethanol or 24 hrs shaking with lithium amalgam in ether, at room temperature.

*Tetrachloro-tricyclo*[*4.2.1.0*$^{2,5}$]*nonane* (**7**). — To a solution of 0.5 g (2.65 mmoles) **2a** in 2 ml dichloromethane, a solution of 10 ml dichloromethane saturated in the cold with chlorine was added, under strong illumination. After removal of the solvent in vacuum, the oily residue was treated with ethanol; 0.3 g **7** was obtained, m.p. 152° (from ethanol), yield 43.5%.

*Anal.* Calcd. for $C_9H_{10}Cl_4$ : C, 41.58 ; H, 3.88 ; Cl, 54.55. Found : C, 41.79 ; H, 4.05 ; Cl, 54.52.

*3-Chloro-tricyclo*[*4.2.1.0*$^{2,5}$] *nona-3,7-diene* (**3**). — To a solution of 1.5 g (13 mmoles) potassium tert.-butoxide in 25 ml dimethylsulfoxide, 1.3 g (6.9 mmoles) **2a** was added and the mixture left at room temperature for 48 hrs. Water was added, the mixture was extracted with ether and the ether layer washed with water. After ether evaporation 0.8 g (77%) **3**, b.p. 92°/10 mm, was obtained.

*Anal.* Calcd. for $C_9H_9Cl$ : C, 70.83 ; H, 5.94 ; Cl, 23.24. Found : C, 70.43 ; H, 6.05 ; Cl, 22.85.

*Complex of* **3** *with* $PdCl_2$ (**4**). — To a solution of **3** in benzene, a solution of $(C_6H_5CN)_2$ $PdCl_2$ in benzene was added, and the mixture left at room temperature. After 24 hrs **4** was filtered and washed with benzene ; m.p. 190° (with dec.).

*Anal.* Calcd. for $C_9H_9Cl_3Pd$ : C, 32.74 ; H, 2.74 ; Cl, 32.31 ; Pd, 32.31. Found : C, 32.52 ; H, 2.86 ; Cl. 32.37 ; Pd, 32.77.

all-cis-*1,2,3,4-Cyclopentane-tetracarboxylic acid* (**5**). — In a solution of 0.3 g **3** in 10 ml 90% acetic acid, ozone was bubbled. Then 2 ml 30% hydrogen peroxide was added and the mixture left for 24 hrs at room temperature. After solvent evaporation in vacuum, 0.2 g **5** was obtained, m.p. 192° (literature[5] 194°), yield 43.5%.

*Tricyclo*[*4.2.1.0*$^{2,5}$]*nona-3,7-diene* (**8**). — To a solution of 1.3 g (8.5 mmoles) **3** in 10 ml tetrahydrofuran, 0.5 g lithium-aluminium hydride was added and the mixture was boiled for 24 hrs.

By working up the mixture, 0.6 g **8** was obtained (yield 59%), b.p. 60°/60 mm.

The NMR spectrum of **8** is identical with those described in literature.[6]

*Dimethyl* cis-*6,7-dichloro-bicyclo*[*3.2.0*]*heptane*-cis-*2,4-dicarboxylate* (**9**). — In a solution of 2.0 g (1.06 mmoles) **2a** in 20 ml 90% acetic acid ozone was bubbled (15 l/hr, 2.5% $O_3$) for 8 hrs. Then 5 ml 30% hydrogen peroxide was added and the mixture left for 24 hrs at room temperature. After removal of the solvent in vacuum, the oily residue was treated with an ethereal solution of diazomethane. After ether evaporation the oily residue was triturated with methanol and the crystals of **9** filtered ; 1.1 g (37 %) **9**, m.p. 92° (from methanol) was obtained

*Anal.* Calcd. for $C_{11}H_{14}Cl_2O_4$ : C, 46.99 ; H, 5.02 ; Cl, 25.22. Found : C, 46.78 ; H, 5.10 ; Cl, 25.17.

*Attempts of chlorine elimination from* **9** *with lithium amalgam.* — A solution of 0.28 g (1 mmole) **9** in 30 ml anhydrous ether and 10 g lithium amalgam were shaken in a glass-stoppered flask for 3 days at room temperature. By working up the mixture, the unchanged starting material was obtained (identical m.p. and IR spectrum).

*1.3.4.6.7.8-Hexachloro-9.9-dimethoxy-tricyclo*[*4.2.1.0*$^{2.5}$]*non-7-ene* (**11**). — A mixture of 10.4 g (0.04 moles) **10** and 4.8 g (0.04 moles) **1** was heated on oil bath at 130° for 12 hrs. The oily residue after treatment with 10 ml methanol yielded 7.5 g (48.5 %) **11**, m.p. 106° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for $C_{11}H_{10}Cl_6O_2$ : C, 34.14 ; H, 2.61 ; Cl, 54.98. Found : C, 34.04 ; H, 2.66 ; Cl, 55.10.

*IR spectrum* (KBr ; cm$^{-1}$) : 775 m, 808 s, 860 w, 875 m, 920 s, 975 s, 990 vs, 1005 w, 1020 m, 1040 s, 1090 s, 1135 vs, 1160 vs, 1185 vs, 1235 s, 1252 s, 1310 m, 1470 w, 1610 m, 2850 m, 2955 s, 2990 w, 3010 m.

*1.3.4.6.7.8-Hexachloro-tricyclo*[*4.2.1.0*$^{2.5}$]*non-7-en-9-one* (**12**). — A suspension of 7.5 g (19.4 mmoles) **11** in 75 ml conc. sulphuric acid was stirred at 5—10° for 40 hrs. The solid was filtered and washed with cold water until neutral, yielding 5.5—6.0 g (83—91 %) **12**, m.p. 120° (from dil. ethanol).

*Anal.* Calcd. for $C_9H_4Cl_6O$ : C, 31.71 ; H, 1.18 ; Cl, 62.40. Found : C, 31.77 ; H, 1.34 ; Cl, 62.05.

In the IR spectrum ($CCl_4$) the ν CO vibration appears at 1845 cm$^{-1}$ and the ν CH vibration at 2980 cm$^{-1}$.

*4.5.6-Trichloro-3-(β-chloro-vinyl)-benzoic acid* (**17**). — Into a solution of 15 g potassium hydroxide in 150 ml water, 6.2 g (18.2 mmoles) **12** was dissolved ; after 30 min potassium salt crystallized. The filtered potassium salt was dissolved in 250 ml water and, after acidification, 3.1 g (60 %) **17** was obtained, m.p. 225° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for : $C_9H_4Cl_4O_2$ : C, 37.80 ; H, 1.40 ; Cl, 49.59. Found : C, 37.86 ; H, 1.61 ; Cl, 49.50.

In IR spectrum (KBr) the ν CO vibration appears at 1730 cm$^{-1}$.

*Methylic ester* was obtained by treating the acid **17** with diazomethane ; m.p.115° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for $C_{10}H_6Cl_4O_2$ : C, 40.04 ; H, 2.01 ; Cl, 47.28. Found : C, 40.20 ; H, 2.13 ; Cl, 47.34.

The IR spectrum ($CS_2$ and $CCl_4$) presents the CO stretching band at 1756 cm$^{-1}$.

The same methylic ester (mixed m.p. without depression and identical IR spectrum) was obtained by treating the potassium salt of the acid **17** with dimethyl-sulphate.

*4.5.6-Trichloro-3-ethyl-benzoic acid* (**18**). — By treating a solution of **17** in n/10 sodium hydroxide with hydrogen in the presence of Pd/C, **18** was obtained, m.p. 154° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for $C_9H_7Cl_3O_2$ : C, 42.64 ; H, 2.78 ; Cl, 41.96. Found : C, 42.97 ; H, 3.07 ; Cl, 41.20.

The IR spectrum presents the ν CO band at 1715 cm$^{-1}$.

*Methylic ester* was obtained by hydrogenation of the methylic ester of **17** in methanol solution as above ; m.p. 38° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for $C_{10}H_9Cl_3O_2$ : C, 44.89 ; H, 3.31 ; Cl, 39.76. Found : C, 44.73 ; H, 3.66 ; Cl, 39.12.

The IR spectrum ($CCl_4$) presents the ν CO band at 1760 cm$^{-1}$.

*4.5.6-Trichloro-isophthalic acid* (**19**). — *a.* In a solution of 0.4 g (1.4 mmoles) **17** in 40 ml 90% acetic acid a stream of ozone (2.5% $O_3$) was bubbled for 12 hrs. Then 3 ml hydrogen peroxide was added and the mixture left at room temperature for 36 hrs. The crystals which separated were filtered; 0.25 g (66%) **19** was obtained, m.p. 318—320°.

*Anal.* Calcd. for $C_8H_3Cl_3O_4$ : C, 35.66; H, 1.12; Cl, 39.47. Found : C, 35.80; H, 1.25; Cl, 39.55.

*Dimethyl-ester* was obtained from **19** and diazomethane; m.p. 142° (from methanol).

*Anal.* Calcd. for $C_{10}H_7Cl_3O_4$ : C, 40.37; H, 2.37; Cl, 35.75. Found : C, 40.56; H, 2.75; Cl, 35.80.

*IR Spectrum* ($CS_2$ and $CCl_4$; $cm^{-1}$) : $\nu CO = 1745$.

*NMR Spectrum* ($CCl_4$ sol., TMS as external standard) : $\tau = 1.99$ ppm (aromatic proton) and $\tau = 6.08$ ppm (protons of methyl groups); ratio of the integrated areas 1 : 6.

*b.* A solution of 0.25 g (0.87 mmoles) **17** in 30 ml water with 0.2 g potassium hydroxide was oxidized with a solution of 1.0 g potassium permanganate in 40 ml water. After working up 0.15 g (48.5%) **19** was obtained, identical (mixed m.p. without depression and identical IR spectrum of the acid and dimethyl-ester) with the product described above.

*c.* A suspension of 0.25 g (0.87 mmoles) **17** in 10 ml azotic acid (d = 1.40) was heated at 80—90° until a solution was obtaind and then 4 hrs. After cooling, **19** was obtained.

*1.3.4.6.7.8.9.9-Octachloro-tricyclo*$[4.2.1.0^{2,5}]$*non-7-ene* (**20**). — A mixture of 1.23 g (10 mmoles) **1** and 2.7 g (10 mmoles) hexachlorocyclopentadiene was heated at 140° for 8 hrs. On cooling 1.3 g crystals of **20** were obtained, m.p. 141° (from ethanol); yield 33%.

*Anal.* Calcd. for $C_9H_4Cl_8$ : C, 27.31; H, 1.02; Cl, 71.67. Found : C, 27.79; H, 1.22; Cl, 71.90.

cis-*3.4-Dichloro-1.6.7.8-tetraphenyl-tricyclo*$[4.2.1.0^{2,5}]$*non-7-en-9-one* (**21**). — A mixture of 1.23 g (10 mmoles) **1**, 2.0 g (5.2 mmoles) tetracyclone and 0.5 ml xylene was heated at 140° for 4 hrs. On cooling 2.0 g (80%) **21**, m.p. 223° (from benzene-petr. ether) was obtained.

*Anal.* Calcd. for $C_{33}H_{24}Cl_2O$ : C, 78.11; H, 4.74; Cl, 13.98. Found : C, 77.88; H, 4.83; Cl, 14.45.

cis-*3.4-Dichloro-9-oxa-tricyclo*$[4.2.1.0^{2,5}]$*non-7-ene* (**22**). — A mixture of 2.5 g (20 mmoles) **1** and 5 ml furan was heated, under pressure, at 120° for 6 hrs. The brown oily product was extracted with methanol, the methanol was distilled and the residue was recrystallized from cyclohexane, yielding 0.3—0.4 g (7.8—10.4%) **22**, m.p. 131°.

*Anal.* Calcd. for $C_8H_8Cl_2O$ : C, 50.30; H, 4.22; Cl, 37.11. Found : C, 50.70; H,4.38; Cl, 37.80.

*Attempts of water elimination from* **22**. — The adduct **22** remained unchanged after 10 hrs boiling with hydrochloric acid in methanol. On boiling **22** with hydrochloric acid in acetic anhydride, only oily products were obtained.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 513–519 (1968)

# L'ADDITION DES PHILODIÈNES SUR LA PHTALAZINE. II

## ACTION DE L'ACÉTYLÈNEDICARBOXYLATE DE MÉTHYLE SUR LA PHTALAZINE

MAGDA PETROVANU, ARIADNA SAUCIUC, I. GABE et I. ZUGRĂVESCU

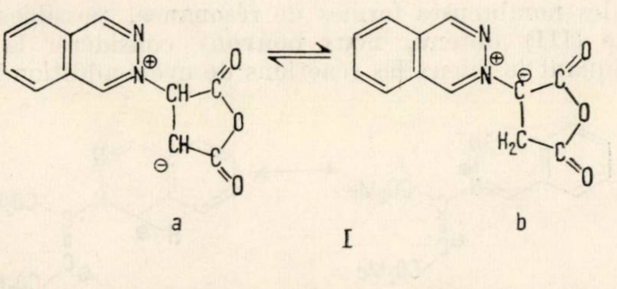
Université «Al. I. Cuza» Laboratoire de Chimie organique,
Jassy, str. 23 August, 11

*Reçu le 27 juillet 1967*

L'addition d'une molécule d'acétylènedicarboxylate de méthyle sur une molécule de phtalazine conduit à un produit de structure ylidique (III). La réaction entre la phtalazine (1 mole) et le même ester (2 moles) conduit au produit d'addition (IV). Le caractère d'intermédiaire ylidique du produit (III) dans les réactions de cyclo-addition 1–4 a été, également, mis en évidence par l'addition de l'anhydride maléique et de l'azodicarboxylate d'éthyle sur le produit (III) quand on obtient les produits (V) et (VII).

L'addition de l'alcool méthylique sur le produit (III) conduit au produit de structure (VIII).

Dans un mémoire précédent[1] nous avons présenté l'étude de l'addition de l'anhydride maléique sur la phtalazine. Nous avons montré que, à partir de quantités équimoléculaires de réactants, on peut obtenir un ylide stable du type (I).

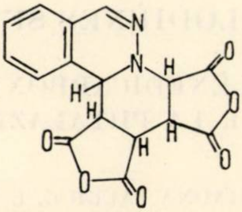


I

Nous avons démontré, également, que l'ylide (I a, b) est un produit intermédiaire dans la réaction d'addition de deux molécules d'anhydride maléique sur une molécule de phtalazine, au cours de laquelle on obtient le produit (II).

---

[1] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, A. Caraculacu et A. Sauciuc, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 109 (1967).



II

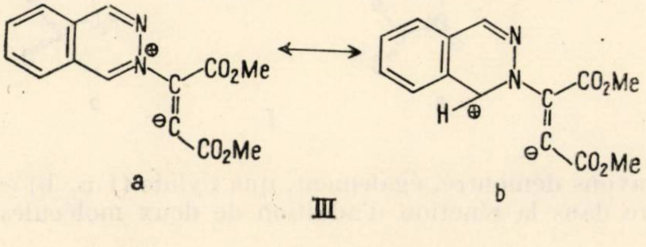
La formation de l'ylide (I) implique l'attaque nucléophile de l'anhydride maléique par l'un des atomes d'azote du noyau phtalazinique. On peut expliquer la stabilité du produit (I) par le fait que l'anhydride maléique est un bon accepteur de charge anionique, tandis que la stabilisation de la charge cationique est due à la présence du noyau aromatique condensé au cycle pyridazinique.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent travail fait le point de nos recherches sur l'addition de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur la phtalazine. Philodiène doué d'une activité remarquable, l'ester méthylique de l'acide acétylènedicarboxylique a été très utilisé dans diverses réactions d'addition sur les hétérocycles.[2]

En raison des particularités structurales de la phtalazine, nous avons pensé que, dans ce cas, elle pourrait fournir un produit d'addition ylidique 1/1 qui, à son tour, pourrait jouer le rôle d'intermédiaire dans diverses cyclo-additions 1—4. En effet, on peut obtenir un produit ylidique stable, à partir d'un mélange, en rapport molaire 1 : 1, de phtalazine et d'acétylènedicarboxylate de méthyle en solution éthérée à la température ambiante.

Parmi les nombreuses formes de résonance, possibles pour le produit ylidique (III) obtenu, nous pouvons considérer la forme (III b) comme expliquant le mieux les réactions de cyclo-addition 1—4.



III

---

[2] R. M. Acheson, « Advances in Heterocyclic Chemistry », Ier vol., Ire éd., Academic Press, New York, 1963, p. 125.

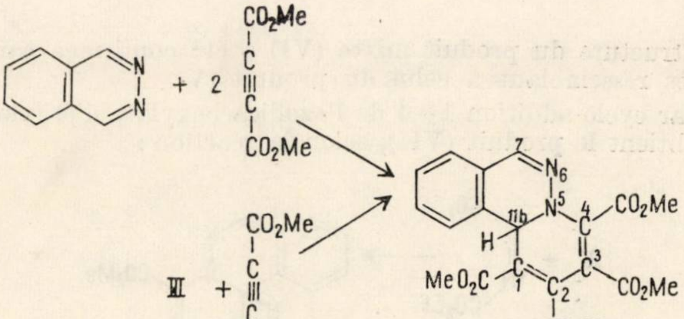
Nous avons attribué la structure ylidique (III), au produit d'addition obtenu à partir de la phtalazine et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle en rapport molaire 1 : 1, en raison des données expérimentales suivantes :

1. Le spectre en IR montre la présence des bandes d'absorption à 1735 $cm^{-1}$ et à 1710 $cm^{-1}$. Ces deux bandes peuvent être attribuées à deux groupements estériques différents. La bande placée à 1735 $cm^{-1}$ indique un groupe estérique normal, tandis que celle déplacée vers des fréquences plus petites située à 1710 $cm^{-1}$ indique un groupement estérique différent du premier. Cette situation est très probablement due à la densité électronique différente autour des deux groupements estériques.

On observe, en même temps, dans le spectre en IR une série de bandes intenses entre 1600 $cm^{-1}$ et 1645 $cm^{-1}$. Si la bande placée à 1600 $cm^{-1}$ peut être assignée au noyau aromatique, celle située à 1630 $cm^{-1}$ et à 1646 $cm^{-1}$ (palier) peut être attribuée à la vibration de la liaison C=C (non conjuguée — hors du cycle), ainsi qu'à la vibration de la liaison C=N du hétérocycle.

2. La cyclo-addition 1—4 d'une nouvelle molécule d'acétylènedicarboxylate de méthyle sur l'ylide (III) conduit à un produit (IV) qui peut être obtenu également à partir d'une molécule de phtalazine et de deux molécules d'acétylènedicarboxylate de méthyle.

Cette réaction met en évidence le caractère d'intermédiaire de l'ylide (III) dans cette réaction d'addition.

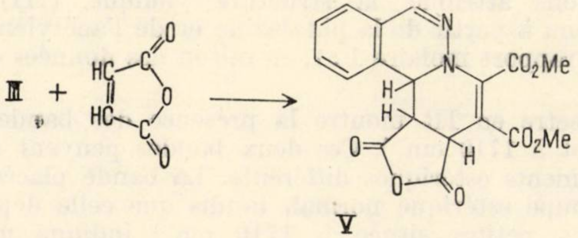


IV

La structure du produit (IV) est confirmée par les données analytiques et spectrales.

Le spectre en IR du produit (IV) montre une bande très large dans le domaine 1700—1750 $cm^{-1}$ qui doit être assignée aux groupements estériques. La vibration C—O—C apparaît dans le domaine de 1240 $cm^{-1}$ sous forme d'une bande élargie.

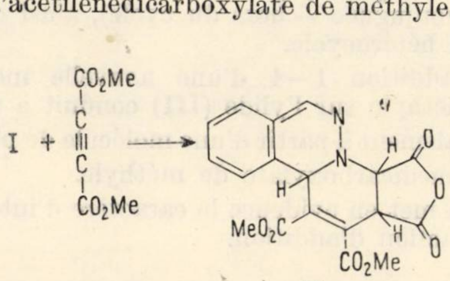
3. Par cyclo-addition 1—4 de l'anhydride maléique sur l'ylide (III) on obtient le produit (V)



V

Dans le spectre en IR du produit mixte (V) on trouve des bandes d'absorption à 1845 $cm^{-1}$, 1850 $cm^{-1}$ et 1780 $cm^{-1}$ caractéristiques des vibrations des groupes anhydridiques ; la bande placée à 1735 $cm^{-1}$ montre la présence des groupements estériques. La bande située à 1240 $cm^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations du groupe C—O—C.

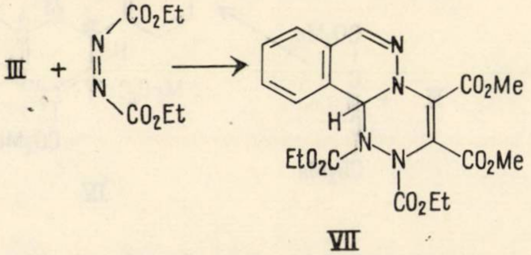
Le produit (VI) analogue au composé (V) a été obtenu à partir de l'ylide (I) et de l'acétilènedicarboxylate de méthyle.



VI

La structure du produit mixte (VI) a été confirmée par le spectre en IR, très ressemblant à celui du produit (V).

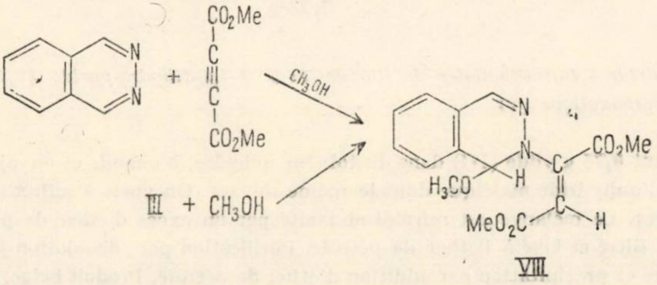
4. Par cyclo-addition 1—4 de l'azodicarboxylate d'éthyle sur l'ylide (III) on obtient le produit (VII), selon la réaction :



VII

Le spectre en IR du produit (VII) montre des bandes d'absorption à 1745 $cm^{-1}$ et 1710 $cm^{-1}$ que l'on peut assigner à deux groupements estériques différents par leurs positions dans la molécule, fait confirmé aussi par l'apparition de deux bandes pour la vibration C—O—C, à 1180 $cm^{-1}$ et 1240 $cm^{-1}$. Dans le spectre on peut aussi remarquer une bande large d'intensité moyenne, située approximativement vers 1405 $cm^{-1}$, pouvant être attribuée à un noyau de structure triazinique.

5. L'addition d'une molécule d'alcool méthylique sur l'ylide (III) fournit le produit (VIII). Ce composé, que nous avons obtenu à partir de l'ylide (III), est identique à celui obtenu par Acheson et Foxton[3] en faisant réagir l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur la phtalazine en solution d'alcool méthylique.



Cette dernière réaction d'addition est un argument important en faveur de la structure ylidique attribuée par nous au produit (III).

Le spectre en IR du produit (VIII) montre les bandes caractéristiques des groupements estériques à 1739 $cm^{-1}$ et à 1698 $cm^{-1}$. La vibration du groupe C—O—C apparaît également à 1180 $cm^{-1}$.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Ylide (III)*

On dissout 0,65 g (0,005 mole) de phtalazine dans environ 20 ml d'éther anhydre et on ajoute, goutte à goutte et en agitant, 0,7 $ml^3$ (0,005 mole) d'acétylènedicarboxylate de méthyle. L'addition terminée, on laisse le mélange à la température ambiante. La précipitation du dérivé d'addition commence au bout d'une demi-heure. Après quelques heures à la température ordinaire (on peut laisser pendant la nuit) le précipité formé est isolé par filtration, lavé à l'éther anhydre puis séché. Produit blanc jaunâtre. Rd 80% P. fus. à 156°—158° (décomposition).

Analyse : $C_{14}H_{12}O_4N_2$ *Calculé* : N 10,29%
*Trouvé* : N 10,10%
10,02%

### *Ester tétraméthylique de l'acide 11 bH-pyrido [2,1-a] phtalazine- 1,2,3,4-tétracarboxylique (IV)*

On dissout 0,65 g (0,005 mole) de phtalazine dans 10—15 ml de toluène anhydre, à chaud, et on ajoute à la solution 1,4 $ml^3$ (0,010 mole) d'acétylènedicarboxylate de méthyle. On porte à reflux le mélange pendant 10—12 heures. La solution se colore en rouge brun. La solution est refroidie et traitée par un excès d'éther de pétrole. Le précipité formé est filtré et lavé à l'éther de pétrole. On peut purifier le produit par dissolution à chaud dans le benzène anhydre et précipitation par addition d'éther de pétrole. Produit orange. Rd. 75%. P. fus. à 139° (décomposition).

---

[3] R. M. Acheson et M. W. Foxton, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2218.

Le même produit a été obtenu à partir de l'ylide (III) et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle en solution toluénique portée à l'ébullition.

Analyse : $C_{20}H_{18}O_8N_2$ *Calculé* : N 6,76%
*Trouvé* : N 7,02%
7,20%
7,23%

*1,2-anhydride-3,4-diméthylester de l'acide 11 b H-1,2-dihydro-pyrido [2,1-a] phtalazine-1, 2, 3, 4-tétracarboxylique* (V)

On dissout 0,75 g ylide (III) dans du toluène anhydre, à chaud, et on ajoute une solution de 0,26 g d'anhydride maléique dans le même solvant. On porte à reflux le mélange pendant 5—6 heures. Le mélange est refroidi et traité par un excès d'éther de pétrole. Le précipité formé est filtré et lavé à l'éther de pétrole. Purification par dissolution à chaud dans le benzène anhydre et précipitation par addition d'éther de pétrole. Produit beige. Rd. 30—40%. P. fus. à 163° (décomposition).

Analyse : $C_{18}H_{14}O_7N_2$ *Calculé* : N 7,56%
*Trouvé* : N 7,79%
7,27%
7,82%

*1,2-diméthyl-ester-3,4-anhydride de l'acide 11 b H—1,2,-dihydro-pyrido [2,1-a] phtalazine-tétracarboxylique* (*VI*)

0,5 g d'ylide (I) sont mis en suspension dans 15 ml de toluène anhydre. On chauffe à l'ébullition, le mélange et on ajoute 2—3 ml d'acétylène dicarboxylate de méthyle. On porte le mélange à reflux pendant 5—7 heures. La solution colorée en brun foncé est refroidie et traitée par un excès d'éther de pétrole jusqu'à la précipitation complète. Le produit solide est purifié par dissolution à chaud dans le benzène anhydre et précipitation par addition d'heptane ou d'éther de pétrole. Produit beige. Rd. 65—70% P. fus. à 160° (décomposition).

Analyse : $C_{18}H_{14}O_7N_2$ *Calculé* : N 7,56%
*Trouvé* : N 7,22%
7,87%

*1,2-diéthyl-3,4-diméthyl-tétraester de l'acide 11 b H—1,2-dihydro-as-triazino [3,4-a] phtalazine-1,2,3,4-tétracarboxylique* (VII)

On dissout 0,5 g d'ylide (III) dans 10 ml de toluène anhydre et on ajoute 0,3 ml d'azodicarboxylate d'éthyle. On porte le mélange à reflux pendant 6 heures. La solution est refroidie, une partie du solvant est éliminée sous pression réduite. La solution concentrée est additionnée d'éther de pétrole. Il se dépose un produit orange foncé, purifié par dissolution à chaud dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole. Produit orange. Rd. 70%. P. fus. à 130° —131° (décomposition).

Analyse : $C_{20}H_{22}O_8N_4$ *Calculé* : N 12,55%
*Trouvé* : N 12,48%
12,02%

*1,2-dihydro-1-méthoxy-2-(1,2-trans-diméthoxy-carbonyle-vinyle-phtalazine* (VIII)

On dissout l'ylide (III) dans du méthanol anhydre et on porte la solution à l'ébullition pendant 10 minutes. On laisse refroidir la solution. Après un certain temps le produit (VIII) cristallise. Recristallisation dans du méthanol. Rd. 85—90%. P. fus. à 137°—138°.

Le même produit peut être obtenu de la façon suivante :

On dissout 0,65 g de phtalazine dans 5—10 ml de méthanol anhydre et on ajoute 0,7 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle. On laisse le mélange pendant quelques heures à la température ambiante, on la porte à reflux pendant quelques minutes. On laisse refroidir la solution. On obtient un produit cristallin, jaune. P. fus. à 137°.

| Analyse : $C_{15}H_{16}O_5N_2$ | *Calculé* : | N 9,21 % |
|---|---|---|
| | *Trouvé* : | N 9,37 % |
| | | 9,42 % |
| | | 9,25 % |

ORSZÁGOS MŰSZ. DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, —; FF 69, —; DM 56, —. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.**, Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; ALLEMAGNE FÉDÉRALE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngaton 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 JUL 24

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA, **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), I$^{er}$ vol., 1964, 747 p., 4 annexes, 2 pl., 41 lei; II$^{e}$ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei; III$^{e}$ vol., 1966, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p., 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 5023

43426

Lei 12.—

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 5
Mai 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

**13,** 521–658 (1968), **Bucarest**

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction :*

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; P^r G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARGHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, 9, Roumanie.

F1103

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 13, N° 5 Mai 1968

Page

Eugen Angelescu . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 523–525

V. E. SAHINI and MARINA FELDMAN, Solvent effects on benzophenone infrared spectrum . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 527–531

R. VÎLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON, Hückel molecular orbital calculations for phosphorus heterocycles. I. Tetracoordinated pentavalent phosphorus. Phosphabenzene . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 533–539

D. CISMARU and VERONICA NACEA, The kinetics of the reaction $Al_2O_3$–MgO . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 541–546

MARCELA MUSA and G. HLEVCA, Absorption spectra of some hydrated $Co^{2+}$ salts . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 547–554

N. BODOR, Remote effects. I. On the nature of the effects of remote substituents . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 555–560

D. POSTESCU, C. DAICOVICIU et URSULA BINDER, L'étude des spectres en infrarouge de quelques nouveaux dérivés de l'amino-2-thiadiazole -1,3,4 . 561–567

C. LITEANU, MARIA MIOȘCU et I. POPESCU, L'utilisation des membranes pour l'indication du point d'équivalence. IV. Sur l'électrode — membrane de papier-parchemin imprégnée de $Ba_3(AsO_4)_2$ et son utilisation dans des titrages potentiométriques acido-basiques . . . . . . . . . . . . . . . 569–572

GR. POPA et D. COSTACHE, Détermination cinétique du cobalt. . . . . . . 573–579

J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI and I. GĂNESCU, Kinetics and mechanisms of substitution reactions of complexes. VII Solvolysis of $[Cr(SCN)_4(aniline)_2]^-$ in ethanol - water mixtures . . . . . . . . . . . . . . . . 581–590

FLORICA POPEA and MARIA MAVRODIN, A spectrophotometric study of the $UO_2^{2+}$-dihydroxymaleic acid system in organic solvents. A new method for the determination of uranium(VI) in the presence of thorium and rare earths . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 591–598

I. GAVĂT, OLGA PASCU-BUTUFEI, C. STOICESCU and VICTORIA KENYERES-URSU, Contributions to the elucidation of the structure of urea-formaldehyde polymers by pyrolysis. I . . . . . . . . . . . . . 599–610

M. DIMA and I. PETRARIU, Growth-regulating polymers. III. The chlorination of poly[(p-vinylbenzyl)dimethyl-β-hydroxyethylammonium chloride] with thionyl chloride . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 611–616

134

Rev. Roumaine Chim. 13, 521–658 (1968), Bucarest

Page

ADELHEID ROMAN and IOAN SCONDAC, Physico-chemistry of polymers. VII. Viscosimetric studies on acrylic acid — methacrylic acid copolymers 617—624

CRISTINA BRATU and AL. T. BALABAN, Some properties of electrolytically generated cetyltrimethylammonium amalgam, a metallic-covalent surface agent . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 625—629

MARIA IONESCU et S. MAGER, Combinaisons moléculaires de l'isomère β de l'hexachlorcyclohexane . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 631—636

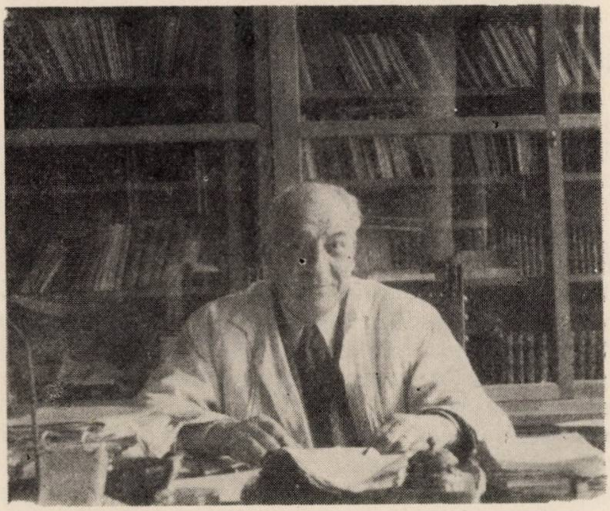
E. RUCINSCHI, I. GABE, A. CARACULACU und I. ZUGRĂVESCU, Dienophile Addition an heterozyklischen Verbindungen. II. Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzpyridine . . . . . . . . . . . . . . . 637—646

V. FĂRCĂȘAN, I. OPREAN and C. BODEA, Azlactones of the phenothiazine series. II. Ethanolysis of some azlactones of the phenothiazine series . 647—652

LUCREȚIA ALMASI und A. HANTZ, Über heterorganische Verbindungen. XXXIII. Reaktionen der O,O-Di-alkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride mit magnesiumorganischen Verbindungen . . . . . . . . . . . . . . . 653—656

*COMPTE RENDU* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 657

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883



# EUGEN ANGELESCU

Le Professeur docteur E. Angelescu, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, directeur adjoint du Centre de Recherches de Chimie Organique de l'Académie, titulaire de la chaire de chimie organique à l'Université de Bucarest est mort le 19 février 1968. Professeur distingué et savant remarquable, il fut l'auteur de près de 200 publications de chimie organique théorique et appliquée, ainsi que d'une « Introduction à la Chimie Physique », le premier et pendant longtemps le seul ouvrage paru en Roumanie dans ce domaine. En même temps il laissa une marque décisive dans la recherche roumaine de chimie colloïdale.

Né à Rîmnicu Vîlcea le 4 janvier 1896, il fit ses études à Craiova, et obtint son diplôme en Physique et Chimie à Bucarest. Envoyé à Rome pour continuer ses études, il fut promu docteur en chimie. Revenu à Bucarest, il fut successivement assistant et maître de conférences, étant nommé en 1936 professeur de chimie organique à l'Université de Bucarest. Désigné Directeur Général de l'Institut National de Recherches Technologiques, il occupa cette fonction dès la fondation de cet Institut jusqu'à sa transformation. En outre, on lui a confié la charge de vice-recteur de l'Université de Bucarest, ainsi que celle de directeur adjoint du Centre de Recherches de Chimie Organique de l'Académie, charges qu'il assuma jusqu'à sa fin. Il fut membre de l'Association des Chimistes de France, membre de la Kolloid-Gesellschaft, et plusieurs fois décoré. Sa féconde activité d'enseignant et de chercheur lui valut l'élection à l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Revue Roumaine de Chimie, **13,** 523–525, 1968

E. Angelescu a été parmi les premiers en Roumanie à entreprendre des recherches dans le domaine de la chimie colloïdale. Dès le début de son activité scientifique, il entreprit d'étudier le comportement des colloïdes électrolytiques d'association du point de vue physico-chimique, en déduisant la structure et les dimensions des micelles. Doué d'une vive intelligence et ayant une solide culture scientifique, animé d'un enthousiasme vibrant, il émit des hypothèses hardies qui se trouvèrent par la suite confirmées par ses expériences. Parmi les résultats obtenus grâce à un continuel effort soumis à une rigoureuse discipline scientifique, une importance exceptionnelle revient au phénomène connu maintenant sous le nom d'« effet Angelescu ». Ce phénomène est dû à la double action de solvatation et de dispersion d'un agent lyophilisant ajouté à une solution colloïdale. L'« effet Angelescu » est devenu le point de départ d'une longue série de recherches effectuées non seulement par le groupe de chercheurs dont il a eu la direction, mais aussi par des savants d'Angleterre, de Finlande, des Etats-Unis, de l'Inde. Cette découverte est amplement décrite dans le « Traité de Chimie Organique » par V. Grignard, mentionnée aussi dans « Handbuch der Kolloidwissenschaft », « Kolloidchemisches Taschenbuch », « Advances in Colloid Science », « Solubilisation and Related Phenomena » par M. E. Laing McBain et E. Hutchinson, ainsi que dans la « Chimie Physique des Colloïdes » par S. M. Lipatov.

Ses recherches sur les solutions colloïdales (viscosité, tension superficielle, conductibilité électrique, hystérésis de la transformation sol — gel — sol et solubilité de quelques colloïdes électrolytiques cationiques) ont abouti à l'énoncé d'une classification des systèmes dispersés, lyophiles et lyophobes. E. Angelescu a établi que le degré de lyophilie ou de lyophobie d'un système n'est pas fixe mais il est déterminé par le rapport entre les volumes des deux phases en présence, ainsi que par leur solubilité réciproque. Parmi les facteurs qui modifient le caractère lyophile d'un système colloïdal ont été étudiés surtout le contraste entre les deux parties amphipathiques de la molécule, le caractère polaire ou non polaire du solvant, la variation de la température, la nature de l'ion contraire, l'addition de certaines substances, et, tout particulièrement, celles qui sont solubilisées dans les particules colloïdales.

Parmi ses recherches de chimie organique nous citons :

Phénomènes d'adsorption et de répartition entre deux phases, ayant pour résultat la découverte d'une augmentation de l'hydrolyse dans la région interfaciale, ainsi que d'une relation entre la nature de l'adsorptif, la répartition aux différents niveaux et les dimensions des pores du solide.

La solubilité dans les mélanges de dissolvants a été étudiée par la construction des courbes et des surfaces d'équilibre de deux phases liquides chez plus de 200 systèmes binaires et ternaires, comprenant des hydrocarbures et leurs dissolvants polaires.

Ses études sur la vitesse de réaction dans les systèmes homogènes comprennent l'hydrolyse alcaline des nitriles, en partant de l'hypothèse qu'une densité électronique faible sur l'atome de carbone de la fonction nitrile favorise l'hydrolyse. Les résultats obtenus ont conduit aux conclusions concernant l'ordre de la réaction, l'influence du poids du radical et de sa ramification, l'influence de la présence d'une double liaison dans le radical et celle d'un radical plus compliqué tel que le tétrahydronaphtyle.

Ses recherches sur la nature des composés chimiques résultant des amines aromatiques et des acides aliphatiques ont démontré que, en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des acides organiques, les composés résultants peuvent être soit homéopolaires, soit hétéropolaires.

Dans le domaine des tautoméries thyocarbonyle — thyo-alcool, ses observations concernant les thyodiamides et les thyo-amides ont montré que, dans certaines conditions, l'équilibre pseudomère peut se transformer en équilibre tautomère.

Une nouvelle classe de composés du type clathrate, à base de tyrosine, a été découverte dans le cadre des recherches sur les composés d'inclusion qui comprennent aussi ceux formés par l'urée et les acides biliaires.

En outre, E. Angelescu a contribué à des recherches biochimiques et à l'étude des huiles végétales, pour lesquelles il a déterminé une nouvelle constante, le « point de furfurol » qui sert à l'identification des huiles et au contrôle des processus au cours desquels varie leur degré de non saturation.

En sa double qualité de maître de recherches et de professeur, E. Angelescu a toujours eu pour but de former non seulement des chimistes compétents, mais aussi des hommes accomplis. Son don pédagogique peu commun, sa compétence remarquable jointe à sa passion scientifique ont rendu ses leçons de chimie inoubliables aux quarante générations d'étudiants qui ont fréquenté ses cours. Généreux, sensible, possédant une vaste culture, il fit preuve d'un inlassable dévouement pour la création de conditions favorables à la recherche scientifique et à l'enseignement.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 527–531 (1968)

# SOLVENT EFFECTS ON BENZOPHENONE INFRARED SPECTRUM

V. E. SAHINI and MARINA FELDMAN

Institute of Physical Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received December 23, 1967*

The solvent effects on some IR bands of benzophenone was studied in n-hexane, chloroform and dichlormethane and also in their mixtures, in order to correlate it with the solvent effect on the shape of singlet $n-\pi^*$ electronic band. The $C=O$ stretching and probable $a_2$ vibrations can be a source of intensity of the band corresponding to the $n-\pi^*$ transition.

Spectral studies in ultraviolet on the benzophenone molecule suggested that at least one process of light absorption is concentrated mainly in the carbonyl group, the radiation being absorbed by an $n-\pi^*$ singlet — singlet transition.[1] Its first strong band, containing the O—O one, corresponds to an ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ transition, which is forbidden by the selection rules for the $C_{2v}$ symmetry of the benzophenone molecule.

The intensity of the observed band can be due either to :

I. some vibrionic modes which are involved, or to

II. the lower symmetry of a nonplanar benzophenone, both permitting the $n-\pi^*$ transition to become allowed.

A study of Chandler and Goodman [2,3] agrees with the first hypothesis and an earlier study of the spectrum of benzophenone single crystal at 20°K by McClure and Hanst[4] is favourable to the second one.

Using an equation given by Mulliken, Dijkgraff and Rousseau[1] calculated the dipole strength of the $n-\pi^*$ transition from the spectra of solutions. The value, 0.007 Å,[2] they found for the dipole strength is relatively low, possibly due to the fact that the $n-\pi^*$ transition is forbidden.

From the ultraviolet studies [5,6] concerning the solvent effect on the $n-\pi^*$ transition of benzophenone it has been observed that when passing from a nonpolar solvent to a polar one it occurs an important change in the relative intensity of different maxima, result which can be due to the fact that certain vibrational modes are differently affected by the solvent change.

[1] C. Dijkgraff and J. P. G. Rousseau, *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 1681 (1967).

[2] W. D. Chandler and L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 790 (1965).

[3] R. Shimada and L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4081 (1966).

[4] D. S. McClure and P. L. Hanst, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1772 (1955).

[5] Florica Bărbulescu, V. E. Sahini and A. Greff, XII Coll. Spectr. Internal Exeter, 1965, p. 217.

[6] Mitzuo Ito, Koro Iunzuka and Simaò Imanuishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1317 (1960).

If we consider as intensity source of the $n-\pi^*$ transition band the contribution of one or more vibrational modes it will be interesting to study the behaviour, on solvent change, of some of them : C—H out of plane bending, C=O stretching, ring, R—C—R $a_2$ deformation, C—C ring, C—H in plane bending, C—R symmetric stretching, C=C stretching.[7]

## EXPERIMENTAL

The variation of the absorption maximum, the half band width and the symmetry of the band for the 919 $cm^{-1}$ (C—H out of plane bending) 999 $cm^{-1}$ (C—C ring), 1028 $cm^{-1}$ (C—H in plane bending), 1150 $cm^{-1}$ (C—R symmetric stretching), 1581 $cm^{-1}$ (ring), 1603 $cm^{-1}$ (C=C stretching) and 1673 $cm^{-1}$ (C=O stretching) bands were measured in pure n-hexane, $CH_2Cl_2$ and $CHCl_3$ with different benzophenone concentrations and optical path lengths. The same bands were also studied in several n-hexane-$CH_2Cl_2$ and n-hexane $CHCl_3$ mixtures using Josien's method[8] of low variations in polar solvent concentration, the concentration of benzophenone being constant. The frequency of R—C—R. ($a_2$ deformation) band is lower than the limit of U.R. 10 spectrophotometer range.

The benzophenone, Austranal *p.a.* was recrystallized several times from dry ethanol.

The n-hexane and $CH_2Cl_2$, Merck, for I R spectroscopy were distilled before use.

$CHCl_3$ *p.a.* from Reactivul was purified according to Weissberger and Proskauer.[9]

Spectra were obtained with a U.R. 10 C. Zeiss-Jena spectrophotometer using the NaCl prism, with corresponding rate and recording time for accurate frequency and half band width measurements.[10]

Spectrophotometer calibration was made with the 906.7 $cm^{-1}$, 1028.0 $cm^{-1}$, 1154.3 $cm^{-1}$, 1583.1 $cm^{-1}$ and 1601.4 $cm^{-1}$ bands of polystyrene.

## RESULTS

In table 1 there are given, as an example, the values for $\tilde{\nu}_{max}$, $\Delta\tilde{\nu}^{1/2}$, $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ and $\delta\tilde{\nu}_1-\delta\tilde{\nu}_2$ for the variation in concentration, in benzophenone, in pure n-hexane, $CH_2Cl_2$ and $CHCl_3$ for the 919 $cm^{-1}$, 1603 $cm^{-1}$ and 1673 $cm^{-1}$ bands.

*Table*

$\tilde{\nu}_{max}$, $\Delta\tilde{\nu}^{1/2}$, $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, **and** $\delta\tilde{\nu}_1-\delta\tilde{\nu}_2$

| Solvent | $c$ M/l | $l$ (mm) | $\tilde{\nu}_{max}$ ($cm^{-1}$) | $\Delta\tilde{\nu}^{1/2}$ ($cm^{-1}$) | $\tilde{\nu}_1$ ($cm^{-1}$) | $\tilde{\nu}_2$ ($cm^{-1}$) | $\delta\tilde{\nu}_1-\delta\nu_2$ ($cm^{-1}$) | $\tilde{\nu}_{max}$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n-hexane | 0.039 | 1.00 | 919.3 | 7.6 | 923.3 | 915.3 | 1.4 | 1603.1 |
| n-hexane | 0.1 | 0.399 | 918.2 | 9 | 923.2 | 913.8 | 1.7 | 1603.0 |
| n-hexane | 0.142 | 0.280 | 918.7 | 9 | 923.2 | 913.6 | 1.7 | 1603.0 |
| n-hexane | 0.398 | 0.108 | 918.7 | 8.6 | 923.0 | 913.9 | 1.8 | 1602.6 |
| $CH_2Cl_2$ | 0.039 | 1.00 | 920.9 | 9.6 | 925.3 | 915.4 | 1.1 | 1601.2 |
| $CH_2Cl_2$ | 0.1 | 0.399 | 920.3 | 7.6 | 925.6 | 913.6 | 1.1 | 1601.0 |
| $CH_2Cl_2$ | 0.142 | 0.280 | 921.1 | 10 | 925.2 | 914.9 | 1.3 | 1601.9 |
| $CH_2Cl_2$ | 0.398 | 0.108 | 920.8 | 9.6 | 924.9 | 914.6 | 2.3 | 1600.8 |
| $CHCl_3$ | 0.039 | 1.00 | 920.5 | 11.6 | 924.9 | 913.1 | 1.6 | 1600.0 |
| $CHCl_3$ | 0.1 | 0.399 | 921.2 | 10.3 | 925.6 | 915.0 | 1.3 | 1602.1 |
| $CHCl_3$ | 0.142 | 0.280 | 919.8 | 10.3 | 925.0 | 914.4 | 1.3 | 1600.2 |
| $CHCl_3$ | 0.398 | 0.108 | 920.0 | 8 | 923.6 | 915.3 | 1 | 1600.5 |

---

[7] P. G. Puranik and E. V. Rao, *Indian J. Phys.*, **37**, 121 (1963).

[8] J. Lascombe and M. L. Josien, "Advances in Molecular Spectroscopy", Pergamon Press, vol. 2, 1962, p. 843.

[9] A. Weissberger and A. Proskauer, "Technique of Organic Chemistry" (Organic solvents), vol. 7, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956, p. 410.

[10] * * * *Jenaer Rundschau*, **2**, 140 (1967).

The meanings of $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, $\delta\tilde{\nu}_1 - \delta\tilde{\nu}_2$ are those used in Josien's paper. [8]

For instance from figure 1 we can see the variation of $\tilde{\nu}_{max}$, $\tilde{\nu}_2$, $\delta\tilde{\nu}_1 - \delta\tilde{\nu}_2$ and $\delta\tilde{\nu}_1 + \delta\tilde{\nu}_2$ for the 919 cm$^{-1}$ band, for benzophenone dissolved in several n-hexane-$CHCl_3$ mixtures.

Similar results were obtained with n-hexane-$CH_2Cl_2$ mixtures and for the other studied bands.

Figure 2 presents the $\tilde{\nu}_{max}$, $\delta\tilde{\nu}_1 + \delta\tilde{\nu}_2$, $\delta\tilde{\nu}_1 - \delta\tilde{\nu}_2$ and $\tilde{\nu}_2$ for the C=O stretching vibration for benzophenone in several n-hexane-$CH_2Cl_2$ mixtures.

Figure 3 presents the same for n-hexane-$CHCl_3$ mixtures.

## CONCLUSIONS

From table 1 and figures 1, 2 and 3 we may infer :

1. By the change of a nonpolar solvent with a polar one, only the C=O stretching vibration is affected.

2. In the same solvent the shape of the bands is not dependent upon the benzophenone concentration.

3. The shape of the band corresponding to the C=O stretching vibration varies with the donor molecules concentration even after the H-bonds formation and the rising of the two species in solution as though the vibrator saturation would not have taken place to a certain polar solvent concentration and the $\tilde{\nu}_{max}$ and $\tilde{\nu}_2$ shift to lower frequencies in agreement with Josien's results for acetophenone.

We suppose that this behaviour can be due to the fact that when the concentration of the donor keeps increasing, these molecules tend to combine using the oxygen second lone electron pair, leading to a 1 : 2 complex, in which the donor molecules form associated species which combine with the C=O group. In this way the stability of associations can be explained even in the excited state.

*1*

**values for 919 cm$^{-1}$, 1603 cm$^{-1}$ and 1673 cm$^{-1}$ bands**

| $\Delta\nu^{1/2}$ (cm$^{-1}$) | $\tilde{\nu}_1$ (cm$^{-1}$) | $\tilde{\nu}_2$ (cm$^{-1}$) | $\delta\tilde{\nu}_1 - \delta\tilde{\nu}_2$ (cm$^{-1}$) | $\nu_{max}$ (cm$^{-1}$) | $\Delta\tilde{\nu}^{1/2}$ (cm$^{-1}$) | $\tilde{\nu}_1$ (cm$^{-1}$) | $\tilde{\nu}_2$ (cm$^{-1}$) | $\delta\tilde{\nu}_1 - \delta\tilde{\nu}_2$ (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13.0 | 1614.0 | 1600.8 | −1.2 | 1672.4 | 13.0 | 1685.6 | 1669.8 | +1 |
| 12.6 | 1612.0 | 1598.8 | 0 | 1672.5 | 12.6 | 1681.5 | 1668.4 | −1.9 |
| 11.8 | 1612.0 | 1600.1 | −0.8 | 1671.8 | 12.2 | 1681.5 | 1668.4 | −1.9 |
| 12.1 | 1612.0 | 1600.3 | +0.2 | 1670.8 | 12.7 | 1681.4 | 1667.0 | +0.3 |
| 12.4 | 1606.6 | 1593.3 | −0.1 | 1661.2 | 16.3 | 1669.2 | 1652.7 | +0.1 |
| 12.0 | 1605.9 | 1593.0 | −0.3 | 1661.4 | 15.9 | 1668.9 | 1653.0 | +1.1 |
| 13.0 | 1608.9 | 1595.4 | −0.3 | 1662.9 | 16.2 | 1672.4 | 1655.7 | +1.9 |
| 12.9 | 1607.2 | 1594.1 | 0 | 1661.3 | 16.3 | 1670.3 | 1653.9 | +1.3 |
| 13.0 | 1606.3 | 1594.0 | −0.3 | 1657.7 | 20.4 | 1668.0 | 1647.3 | −1.8 |
| 12.9 | 1608.6 | 1595.7 | +0.3 | 1661.9 | 19.6 | 1672.6 | 1652.8 | +0.3 |
| 12.6 | 1607.6 | 1594.6 | −0.5 | 1660.0 | 19.4 | 1671.0 | 1651.4 | +0.6 |
| 13.0 | 1608.1 | 1595.0 | +0.2 | 1660.2 | 19.6 | 1670.7 | 1650.6 | +0.3 |

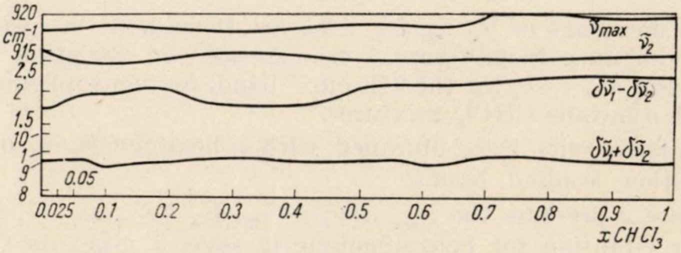


Fig. 1. — $Ph_2CO$ in $CH_2Cl_2$ + n-hexane mixtures
$l = 0.108$ mm, $c = 0.399$ M/l

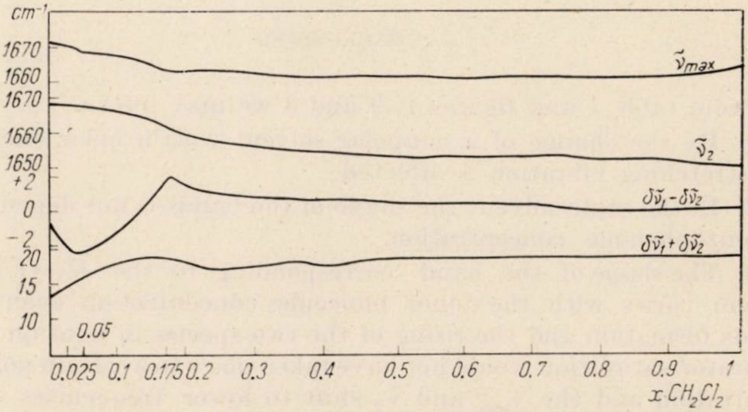


Fig. 2. — $Ph_2CO$ in $CH_2Cl_2$ + n-hexane mixtures
$l = 0.108$ mm, $c = 0.05$ M/l

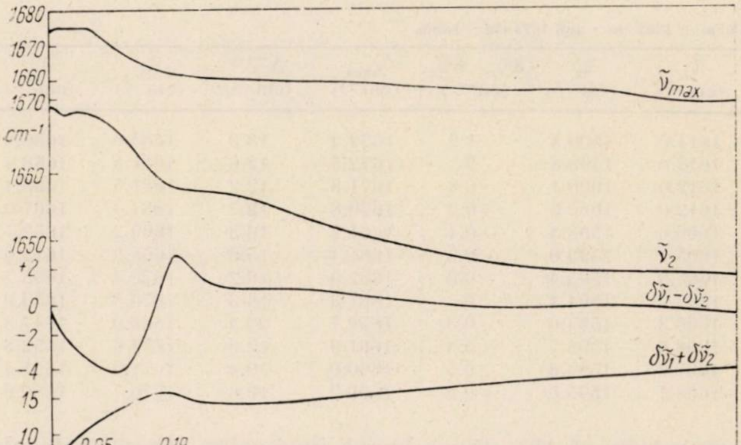


Fig. 3. — $Ph_2CO$ in $CHCl_3$ + n-hexane mixtures
$l = 0.108$ mm, $c = 0.05$ M/l

The variation of C=O vibration could affect the $a_2$-vibration which represents the fluctuation of the angle between the benzene ring planes.

This angle could change through an electronic transition and therefore the amplitude of the $a_2$-vibration is expected to increase [2] but the variation of C=O vibration could affect this change in magnitude of $a_2$ and this could also be a reason for the changes occurring in the relative intensities in the $n-\pi^*$ transition band of benzophenone molecule.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 527–531 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 533–539 (1968)

# HÜCKEL MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS FOR PHOSPHORUS HETEROCYCLES. I

## TETRACOORDINATED PENTAVALENT PHOSPHORUS. PHOSPHABENZENE

R. VÎLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON
Chemical Research Center of the Academy of the Socialist Republic
of Romania, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Received October 12, 1967*

Hückel molecular orbital calculations are done for the phosphabenzene, with pentavalent tetracoordinated phosphorus atom by use of different models proposed for heteroatoms with 3d-orbitals : i) a usual $\pi$-orbital and one $\pi$-electron ; ii) a 3 $d_{xy}$-orbital with $\beta$ integrals of different signs for the two bonds with the neighbouring atoms ; iii) two orthogonal $3d_{\pi}$ orbitals at the heteroatom ; and iv) different models with weak interaction between the $\pi$-orbital of the heteroatom and those of the neighbouring atoms. Only model (i) of Fukui and model (iii) of Dewar give results which are in accordance with the experimental data concerning electronic spectra, reactionability and bascity for 1,1–diphenylphosphabenzene.

Phosphorus heterocycles with delocalized $\pi$ – electron systems are an actual field of the organic synthesis. Several heterocycles of this class apparently follow the $4n+2$($\pi$-electron) Hückel rule, but the presence of the phosphorus atom gives rise to some peculiar properties (especially high oxidizability by molecular oxygen which is not presented by the nitrogen-heterocycles—the preceding element in the fifth group of the periodic system). The phosphorus atom, in these heterocycles, exists in analogous states to those of nitrogen ($=P-$analogous to pyridine nitrogen, $-\ddot{P}R-$analogous to iminic nitrogen, $=\overset{+}{P}R$ – analogous to nitrogen in pyridinium salts), but also as pentavalent, tetra or pentacoordinated phosphorus atom, without analog in the nitrogen heterocycles with delocalised $\pi$-electrons.[1,2] The degree of aromaticity in such heterocycles, which can be connected to some parameters resulted out of HMO calculations,[3] is of special interest.

The $\sigma$-bonds of second row elements generally favour an enhanced reactivity due to an enhanced ionic character compared with those of the first row elements only. Nevertheless, the role of delocalised $\pi$-electron system in the reactivity, spectra etc., of these compounds, is important.

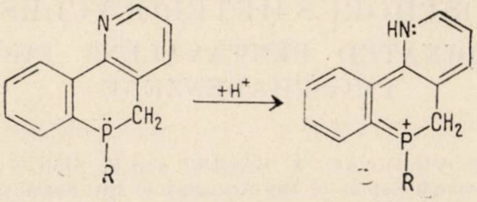
---

[1] H. MÄRKL, *Angew Chem.*, **77**, 1109 (1965).

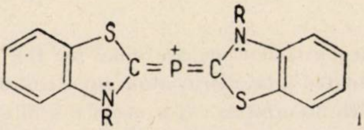
[2] D. PURDELA and R. VÎLCEANU, "Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui", Edit. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1966, cap. 8.

[3] A. T. BALABAN and Z. SIMON, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965).

Thus the ultraviolet spectra of phosphines and of anions of the type $ArP^{2-}$ and $Ar_2P^-$ indicate strong $p_\pi(P)-p_\pi(C)$ interactions,[4] as well as the protonation reaction :



which extends the π-electron delocalisation to the phosphorus atom.[5] In phosphocyanines with a charge distribution of the type [6] :



is also evident the participation of the P-atom in the delocalised π-electron system. The behaviour of pentavalent phosphorus heterocycles indicates a participation of the phosphorus d-orbitals in the delocalised system.[1] The coordination degree of 4 and higher than 4 presented by the P-atom in some of his heterocycles, rises some problems concerning the hybrid P orbitals, which make the bondings, and the bond angle.[7-10]

Taking into account the existence of many phosphorus heterocycles with large delocalised π-electron systems, Hückel Molecular Orbital calculations should yield interesting results. There are, however some difficulties in the selection of α and β parameters, heterocycles with second and higher row elements being less treated theoretically (except sulphur-heterocycles[11]) and especially because of the 3d-orbital participation in some phosphorus heterocycles.

No special difficulties seem to exist for the trivalent tricoordinated phosphorus heterocycles. It does not seem necessary to take into account the 3d-phosphorus orbitals for these compounds.[12] Considerations of the Pauling type, for the electronegativity of the P-atom [13] and also some more sophisticated considerations,[14,15] permit us to recommend $\alpha_P = \alpha - 0.4\ \beta$, $\beta_{CP} = 0.9\beta$ for the $3p_\pi - P$ orbital.

---

[4] M. GAETZ, F. NEDEL and R. H. WIECHEL, *Liebigs. Ann. Chem.*, **665**, 1 (1963).

[5] M. J. GALLACHER and F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4855.

[6] K. DIMROTH and P. HOFFMAN, *Angew. Chem.*, **76**, 443 (1964).

[7] D. P. CRAIG and E. A. MAGNUSSON, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4895.

[8] G. F. DUFFEY, *J. Chem. Phys.*, **17**, 196 (1949).

[9] R. J. GILLEPSIE, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1002.

[10] J. ZEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, **324**, 241 (1963).

[11] R. ZAHRADNIK, "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 5, A. R. KATRITZKY editor, Academic Press, New York and London, 1965, p. 1.

[12] D. A. BROWN, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 929.

[13] C. A. COULSON, "Valence", Clarendon Press, Oxford 1953, § 9.8

The difficulty lies in the pentavalent tetracoordinated phosphorus heterocycles for which several models for HMO calculations could be used. One model, proposed by Fukui *et al.*,[16] considers one $\pi$-electron and one usual $d_\pi$-orbital (an $d^3s$ hybrid) for the P-atom. For this model, used especially for biologic phosphates, $\alpha$ and $\beta$ values from $\alpha_P = \alpha - 0.2\beta$, $\beta_{P-O} = 0.7\beta$ (biologic phosphates[17]) to $\alpha_P = \alpha - 3.3\beta$, $\beta_{P-B} = 0.3\beta$(phosphorus analogous of borazine[18] were taken. In a second model, namely of the „anti-Hückel compounds[19,20] the $d_\pi$ - P atom orbital is considered at a $3d_{xy}$ orbital with the orbital plan tangent to the heterocycle; the $\beta$ integrals for the two adjacent P-C bonds are of opposite signs which make the $\pi$-electron system very peculiar. A third model, [21] considers two orthogonal $3d_\pi$ orbitals ($3d_{xy}$ and $3d_{xz}$ hybrids) at the P-atom each interacting with one of the two $2p_\pi$ orbitals of the adjacent C-atoms. The conjugation is interrupted at the P-atom in this case and the heterocycle is equivalent to an open system with two extreme heteroatoms.

A general discussion of these situations[3] shows that, for a strong C-heteroatom interaction ($\alpha_X = \alpha$, $\beta_{CX} = \beta$) in hexaatomic heterocycles : a) for the first model a similar case to that of benzene is obtained (stable, aromatic heterocycle); b) for the "anti-Hückel" model 3 double-degenerate orbitals are obtained and the heterocycle would be diradicalic; c) for the third model a similar case to the linear cation $R(CH)_7R^+$, with an empty, low orbital ($\varepsilon_{LE} = \alpha$) would be obtained. If the heteroatom is highly electropositive and the interaction with the $2p_\pi$-C orbitals is weak ($\beta_{CX}/(\alpha_X - \alpha) = 0$) all three models lead to a case similar to the linear anion $R(CH)_5R^-$ with a high, occupied orbital ($\varepsilon_{HO} = \alpha$).

In order to test the most suitable model and the $\alpha$-and $\beta$-parameter set for the pentavalent tetracoordinated phosphorus heterocycles, we have performed HMO calculations for phosphabenzene, the simplest compound of these series, with all the three models, assuming either a strong P-C electronic interaction or a weak one.

## CALCULATIONS AND RESULTS

The following five parameter sets were used in simple HMO calculations without overlap :

I) Simple HMO Model (Fukui[16]) with strong interaction :

$$\alpha_P = \alpha - 0.6\beta,\ \beta_{PC} = \beta_{PC'} = 0.9\ \beta$$

II) "Anti Hückel" model (Mason [19] and Craig [20]) with strong interaction :

$$\alpha_P = \alpha - 0.6\beta,\ \beta_{PC} = 0.9\beta,\ \beta_{PC'} = -0.9\beta$$

---

[14] G. Rasch, *Z. Chem.*, **2**, 382 (1962).

[15] G. Rasch, *idem*, **3**, 35 (1963).

[16] K. Fukui, K. Morokuma and Ch. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1214 (1961).

[17] B. Pullman and A. Pullman, "Quantum Biochemistry", Interscience, New York, London, 1963, cap. VII, § II. 1.b.

[18] D. A. Brown and C. G. McCormack, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5385.

[19] S. F. Mason, *Nature*, **205**, 495 (1965).

[20] D. P. Craig and N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 418.

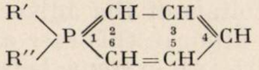
[21] M. J. S. Dewar, E. A. Lucken and M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2423.

III) "Open chain " model (Dewar [21]) with strong interaction :
$\alpha_P = \alpha_{P'} = \alpha\text{-}0.6\beta,\ \beta_{PC} = \beta_{P'C'} = 0.9\beta,\ \beta_{PP'} = 0.$
IV) Fukui model with weak interaction : $\alpha_P = \alpha - 3\beta,\ \beta_{PC} = 0.3\beta$
V) "Anti-Hückel" model with weak interaction : $\alpha_P = \alpha\text{-}3\beta,\ \beta_{PC} = -\beta_{PC'} = 0.3\ \beta.$

In the strong interaction models the $\alpha_P$ parameter value was selected taking into account that an orbital with predominantly 3d character must be somewhat more electropositive than a $3p_\pi$ orbital. For weak interaction, the parameters are those of Brown and Mc Cormack.[18]

*Table 1*

**HMO – calculations for phosphabenzene**



| $\varepsilon_i$ | Set I | Set II | Set III | Set IV | Set V |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\alpha-1.876\ \beta$ | | |
| $\varepsilon_6$ | $\alpha-2.046\ \beta$ | $\alpha-1.848\ \beta$ | $\alpha-1.527\ \beta$ | $\alpha-3.070\ \beta$ | $\alpha-3.067\ \beta$ |
| $\varepsilon_5$ | $\alpha-1.161\ \beta$ | $\alpha-1.732\ \beta$ | $\alpha-1.000\ \beta$ | $\alpha-1.719\ \beta$ | $\alpha-1.732\ \beta$ |
| $\varepsilon_4$ | $\alpha-1.000\ \beta$ | $\alpha-0.222\ \beta$ | $\alpha-0.317\ \beta$ | $\alpha-1.000\ \beta$ | $\alpha-0.955\ \beta$ |
| $\varepsilon_3$ | $\alpha+0.727\ \beta$ | $\alpha+0.000\ \beta$ | $\alpha+0.483\ \beta$ | $\alpha+0.040\ \beta$ | $\alpha+0.000\ \beta$ |
| $\varepsilon_2$ | $\alpha+1.000\ \beta$ | $\alpha+1.466\ \beta$ | $\alpha+1.245\ \beta$ | $\alpha+1.000\ \beta$ | $\alpha+1.022\ \beta$ |
| $\varepsilon_1$ | $\alpha+1.880\ \beta$ | $\alpha+1.732\ \beta$ | $\alpha+1.796\ \beta$ | $\alpha+1.738\ \beta$ | $\alpha+1.732\ \beta$ |
| $q_1$ | 0.687 | 0.410 | 0.892 | 0.029 | 0.006 |
| $q_2=q_6$ | 1.074 | 1.384 | 1.168 | 1.324 | 1.333 |
| $q_3=q_5$ | 1.016 | 0.748 | 0.843 | 1.000 | 1.001 |
| $q_4$ | 1.142 | 1.333 | 1.070 | 1.324 | 1.333 |
| R | 1.916 $\beta$ | 1.098 $\beta$ | 1.752 $\beta$ | 1.496 $\beta$ | 1.548 $\beta$ |
| $\mu_\pi$ | 3.0 D | 2.5 D | 1.4 D | 7.3 D | 7.7 D |
| $L_2$ | $-2.176\ \beta$ | $-1.358\ \beta$ | $-1.990\ \beta$ | $-1.0\ \beta$ | $-1.0\ \beta$ |
| $L_4$ | $-2.284\ \beta$ | $-1.466\ \beta$ | $-2.048\ \beta$ | $-1.5\ \beta$ | $-1.5\ \beta$ |
| $\lambda_1$ | $-1.727\ \beta$ | $-0.222\ \beta$ | $-0.800\ \beta$ | $-1.040\ \beta$ | $-0.955\ \beta$ |

$\varepsilon_i$ – are the molecular orbitals, $q_i$ – the $\pi$-electron charges, R – the resonace energies, $\mu_\pi$ – $\pi$ electron dipole moments, $L_2$ and $L_4$ – nucleophylic localization energies for positions 2 and 4, $\lambda_1^{-1}$ – the first transition enegy $(\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO})$.

In table 1 the results of the HMO calculations for phosphabenzene with all the five parameter sets are given. As only the 1,1-diphenyl derivative of phosphabenzene was synthesized till now, HMO calculations with the parameter set I were performed for 1,1–diphenyl-phosphabenzene too. The results are listed in table 2. For this last compound for the β-integral between P and the adjacent C atoms of the phenyl rings the value $\beta_{PC(Ph)} = 0.6\ \beta$ was chosen : in this case the $3d_{\pi P} - 2p_{\pi C}$ overlaps will be lower than for the heterocyclic atoms, as the phenyl-rings are out of the heterocycle's plane. The results obtained for the weak interaction sets IV and V are similar and do not depend appreciably on the model used; therefore, calculations for the "Dewar model" with weak interaction were not performed. In the same manner, for the weak interaction models, the results for diphenyl phosphabenzene would be practically identical with those for phosphabenzene.

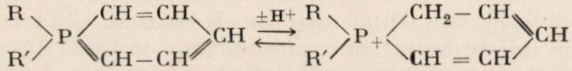
For the set I, an aromatic, stable heterocycle is obtained. The nucleophylic substitution should be enhanced in comparison with benzene ($L = -2.536\ \beta$), the first electronic absorption band should be displaced towards longer wavelengths, but not too much. The set II predicts a nonaromatic heterocycle with high reactivity in the electron-donating and electron-accepting reactions. The distance $\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$ being small, the ground state could be a triplet or at least, the heterocycle should give easily radicalic and dimerisation reactions. The set III would give a heterocycle with moderate stability and a relatively low $\pi$-electron disymmetry. For weak interaction (set IV and V) the heterocycle should be amphiionic and give an alkaline reaction:

*Table 2*

**HMO – calculations for 1.1 – diphenylphosphobenzene**

| $q_1$ | $q_2 = q_{18}$ | $q_3 = q_{17}$ | $q_4$ | $q_5 = q_{16}$ | $q_6 = q_{10} = = q_{11} = q_{15}$ | $q_7 = q_9 = = q_{12} = _{14}$ | $q_8 = q_3$ | $\varepsilon_{HO} - \alpha$ | $\varepsilon_{LE} - \alpha$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.062 | 0.996 | 1.086 | 0.772 | 1.006 | 0.998 | 1.002 | 0.998 | $+0.596\beta$ | $-0.780\beta$ | $2.190\beta$ |

The resonance energy ($4\beta$) of the two phenyl rings is subtracted out of the total resonance energy.



The basic character should be comparable to that corresponding to the

$$(CH_3)_3\overset{+}{N} - \overset{-}{C}H - CH = CH_2 \overset{\pm H^+}{\rightleftarrows} (CH_3)_3\overset{+}{N} - CH_2 - CH = CH_2$$

equilibrium.

The calculations with the set I show that the $\pi$-electron charge distribution in 1,1-diphenyl-phosphabenzene does not differ too much from that of phosphabenzene. The atomic electronegativity differences $\varkappa_P - \varkappa_C$ and $\varkappa_H - \varkappa_C$ are approximately equal and therefore the contribution of $\sigma$-bonds to the total dipole moment should be small and the dipole moment of 1,1-diphenyl-phosphobenzene should be approximately equal to the $\pi$-electronic dipole moment, $\mu_\pi$ of phosphobenzene.

## COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA

1,1-Diphenyl phosphabenzene, the single phosphabenzene derivative synthesized by Märkl,[1,22,23] is obtained as an yellow precipitate from aqueous solutions. In ether it exhibits absorption maxima at 409 m$\mu$. The substance is stable in water and in acidic solutions is protonated in position 2 (*ortho*). It is hihgly auto-oxidizable.

---

[22] G. Märkl, *Angew Chem.*, **75**, 168 (1963).

[23] G. Märkl, *Angew. Chem.*, **75**, 1121 (1963).

In order to compare the 409 m$\mu$ absorption maxima with the predictions we have adopted the usual spectroscopic value $\beta = -2.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. Set I, for 1,1 diphenyl phosphobenzene, predicts $\lambda_{mx} \approx 290$ m$\mu$, set II, an infrared absorption (or a weak band due to spin multiplicity change), set III, $\lambda_{mx} \approx 500$ m$\mu$, while for weak interaction (set IV and V) $\lambda_{mx} \approx 400$ m$\mu$ is obtained. As Hückel calculations are only moderately suited for spectral predictions, only set II could be discarded,by comparing the experimental data with the predicted $\lambda_{max}$. The fact that phosphabenzene and metadiphosphabenzene (diphenylic derivatives) have the absorption maxima (409 m$\mu$ and 384 m$\mu$ respectively) in the same range as phosphacyanine derivatives with chains of 7 atoms (432 m$\mu$) or 5 atoms (349 m$\mu$), is, acoording to Märkl,[1] an evidence in favour of the Dewar model. An HMO-calculation with the set I of parameters, predicts that phosphabenzene and metadiphosphabenzene should have approximately equal $\lambda_{max}$ values. [24]

The stability towards hydrolysis is not in agreement with the set II and with the weak interaction sets IV and V, which predict a high reactivity for the attack of nucleophylic agents. As concerns the alkaline character, trimethylallyl—and tetraallylamonium hydroxides are shown, in Beilstein Encyclopaedia, as highly soluble in water and strongly alkaline, i. e. without any tendency to deprotonate in aqueous solution (the left-hand side in equation 4). The fact that 1,1-diphenylphosphobenzene is protonated only in acid solution discards the models with weak P-C $\pi$-interaction. Auto-oxidizability is a general characteristic of organic phosphorus compounds and needs not to be a characteristic of the $\pi$-electron system, and model II can thus also be discarded. The role of the two phenyl groups in 1,1-diphenyl phosphabenzene is probably to reduce the reactivity of the phosphorus atom by steric hindrance and by their more pronounced electronegative character than that of alkyl groups or hydrogen atoms.

Thus the comparison drawn between experimental properties of 1,1-diphenyl phosphabenzene and the HMO-predictions for several models, discards the "anti-Hückel" model and the models with weak P-C $\pi$-interaction. There remains the simple model of Fukui and the "open chain" model of Dewar. In order to chose one of these models a comparison between HMO predictions and experimental data for other compounds would be necessary. The measurement of the dipole moment of 1,1-diphenylphosphabenzene, when available, could be decisive : $\mu$ of about $\lesssim 1.5$ D would be favourable to the Dewar model, while $\mu \approx 2-3$ D to the Fukui model.

## COMPARISON WITH A MORE EXTENDED BASIS OF ATOMIC ORBITALS

A more elaborate theoretical treatment of phosphobenzene, for example a Hoffman treatment [25] could be helpful in suggesting the method and parameters to be used in the HMO treatment. For a Hoffman treatment the basic set of unhybridized, atomic orbitals would be : the 1s orbitals of hydrogen atoms $-1s\ (H_i)$ ; the 2s and 2p orbitals of carbon atoms $-2s\ (C_i)$, $2p_x\ (C_i)$ etc ; the 3s, 3p and 3d orbitals of the phosphorus atom : $3s\,(P)$, $3p_x\,(P)$, $3d_{xy}\,(P)$ etc.

---

[24] R. Vîlceanu, A. Balint and Z. Simon, (unpublished results).

[25] R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1967).

If we take the $C_2$ axis of phosphabenzene ($C_5H_5PH_2$) as OZ axis and the molecular plane as XOZ plane, the role of $\pi$-orbitals will be taken by the $a_2$ and $b_2$ orbitals of the molecular $C_{2v}$ symmetry group, i.e. by :

$$\begin{array}{lllll} a_2 \text{ symmetry}: & 2p_y\,(C_2) - 2p_y\,(C_6) & b_2\text{-symmetry}: & 1s\,(H'_P) - 1s\,(H''_P) & \\ & 2p_y\,(C_3) - 2p_y\,(C_5) & & 2p_y\,(P) & (5) \\ & 3d_{xy}\,(P) & & 2p_y\,(C_4) & \\ & & & 2p_y\,(C_2) + 2p_y\,(C_6) & \\ & & & 2p_y\,(C_3) + 2p_y\,(C_5) & \\ & & & 3d_{yz}\,(P) & \end{array}$$

The $a_2$ orbital set would yield the "anti-Hückel" orbitals $\Phi_2$, $\Phi_{LE}$ and $\Phi_5$ of set II or set V, table 1 (corresponding to strong or weak 3d(P)—2p(C) interaction). The $b_2$ orbital set, apart from the $3d_{yz}$ (P) and $1s\ (H'_P)-1s(H''_P)$, yields the "Fukui" orbitals $\Phi_1$, $\Phi_{HO}$, $\Phi_4$ and $\Phi_6$ (set I, table 1). The number of the molecular orbitals corresponds to the Dewar-model, but their energies could differ much from those predicted by that model. The more electropositive character of the P-atom (as compared with C) could be compensated by the participation of the P atom with a large number of atomic orbitals in the system of molecular orbitals. The electric dipole moment of 1,1-diphenylphosphabenzene could thus be very small.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 533—539 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 541–546 (1968)

# THE KINETICS OF THE REACTION $Al_2O_3$–MgO

D. CISMARU and VERONICA NACEA

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roșie, 23

*Received July 12, 1967*

The reaction between $Al_2O_3$ and MgO at high temperatures (1050°–1250°) was studied from a kinetic point of view and the corresponding law and mechanism were deduced.

The reaction $Al_2O_3$–MgO has already been studied by numerous authors[1–5]; Wagner[6] in his work on the formation of the spinel shows that the reaction between $Al_2O_3$ and MgO is due to the reciprocal diffusion of the $Al^{3+}$ and $Mg^{2+}$ cations according to equations :

$$4MgO - 3Mg^{2+} + 2Al^{3+} = MgAl_2O_4$$
$$4Al_2O_3 - 2Al^{3+} + 3Mg^{2+} = 3MgAl_2O_4$$

One observes in these reactions that the oxygen ions are motionless.

This hypothesis was backed later by the fact that the ionic rays of $Mg^{2+}$ and $Al^{3+}$ are smaller than those of $O^{2-}$ ($r_{Mg}{}^{2+} = 0{,}78$ Å, $r_{Al}{}^{3+} = 0.57$ Å, $r_O{}^{2-} = 1.32$ Å).

Other research work concerning the systems ZnO-$Al_2O_3$[7] and NiO-$Cr_2O_3$[8] has shown that the formation mechanism suggested by Wagner can no longer be applied. In these cases the mass transport is conceived as a Zn ion exchange, respectively of Cr and electrons.

On the other hand Wagner's scheme could be applied to the compact oxide method (monocrystalline or compact) only for temperatures

---

[1] R. Rieke and K. Blike, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **12**, 163 (1931).

[2] I. A. Chester and C. W. Parmelle, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **17**, 51 (1934).

[3] G. Hüttig, *Z. Elecktrochem.*, **40**, 306 (1934).

[4] W. Jander and A. Phister, *Z. anorg. Chem.*, **239**, 95 (1938).

[5] J. W. Klutscharow and S. A. Levenstein, "Chemisch-physikalische Grundlagen der Keramik", Sammlung der Veröff., Moscow, 1956, p. 395.

[6] C. Wagner, *Z. phys. Chem.*, **B. 34**, 309 (1936).

[7] B. Bengston and R. Iagitsch, *Ark. Kem. Mineral Geol.*, **A 24** (1947); **A 24** (1948).

[8] K. Hauffe and K. Paschera, *Z. anorg. Chem.*, **262**, 147 (1950).

over 1400° according to Tammann's[9] rule. Experiments with natural or artificial labelling have led to different interpretations.[10-12]

Aiming at explaining the mechanism we have thought it necessary to do some research work on the kinetics of the reaction with a mixture of oxide obtained through coprecipitation and calcination, in determined conditions.

We have placed ourselves in the hypothesis of the reaction not differing at the beginning from the chemical reaction of two reactant substances, which come into contact, and after this first stage, the reaction controlled by the diffusion phenomenon of the cations as well as of the anions.

As in the first phase we have the chemical reaction between the molecules of the reacting substances, the rate constant $k$ would be given by equations :

$$kt = z \tag{1}$$

$$kt = 1 - (1 - z)^{1/3} \tag{2}$$

in which $z$ = the degree of transformation, $t$ = time in minutes.

In the second phase we have made use for the reaction rate constant of equations :

$$1 - (1 - z)^{2/3} - 2/3\, z = kt = I_G \tag{3}$$

deduced by Ghinstling, Brounstein[13] and Cismaru[14] and

$$z = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \cdot \frac{1}{n^2} \exp\left(- n^2 kt\right) = I_{S.E.} \tag{4}$$

deduced by Serin and Ellickson.[15] In these equations $z$ = the degree of transformation, $t$ = time in minutes, $n$, a full number taking values from 1 to ∞. In the $k$ rate constant is included the diffusion coefficient $D$ from Fick's law as well as the $r$ ray of the particle.

## EXPERIMENTAL

The mixture of the two oxides has been achieved by coprecipitation of the hydroxides in a solution containing magnesium salt 0.2 M and 0.5 M aluminium salt with alkaly hydroxide at pH = 8. After filtering and washing, the hydroxide mixture has been dried at 105° and converted into oxides by calcination at 800° for two hours and the MgO has been proportioned. An 1 $Al_2O_3$/1.1 MgO mixture was obtained. Samples in powder-form have been heated in air in a quartz tube placed in an electric oven, at 4 degrees of temperature : 1050, 1100, 1200, 1250°, for different time intervals. At the end of the experiments the samples were analysed proportioning the unreactioned MgO, made soluble in HCl 3 :1 with a complexon III 0.05 M solution in the presence of eriocrom T.

---

[9] K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955, p. 583.

[10] L. Navias, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**, 434 (1961).

[11] R. E. Carter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**, 116 (1961).

[12] J. Hlavac, "Proc. Intern. Symp. Reactivity Solids", 4-th, J. de Boer, ed., Amsterdam, 1960, p. 129.

[13] A. M. Ghinstling, *Zhur. priklad. Khim.*, **25**, 11 (1952).

[14] D. Cismaru, *Studii şi Cercetări fiz., Acad. R.P.R.*, **6**, 436 (1955).

[15] B. Serin and R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, **9**, 742 (1941).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

By means of the experimental values the quantity of MgO reactioned % and the degree of transformation $z$, as well as the value of the rate constant $k$ was calculated by equations (3) and (4) ($k_G$ and $k_{S.E.}$)

*Table 1*

**$k_G$ and $k_{S.E.}$ values at 1050°**

| Time, min. | $z$ | $k_G \cdot 10^5$ | $k_{S.E.}\ 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 300 | 0.209 | 1.80 | 1.40 |
| 600 | 0.287 | 1.76 | 1.40 |
| 1200 | 0.356 | 1.41 | 1.16 |
| 1800 | 0.406 | 1.26 | 1.02 |
| | | $m = 1.56$ | $m = 1.24$ |

*Table 2*

**$k_G$ and $k_{S.E.}$ values at 1100°**

| Time, min. | $z$ | $k_G\ 10^5$ | $k_{S.E.}\ 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 150 | 0.225 | 4.60 | 3.20 |
| 300 | 0.277 | 3.60 | 2.60 |
| 600 | 0.353 | 2.77 | 2.10 |
| 900 | 0.412 | 2.61 | 2.10 |
| 1200 | 0.488 | 2.89 | 2.30 |
| | | $m=3.29$ | $m=2.46$ |

*Table 3*

**$k_G$ and $k_{S.E.}$ values at 1200°**

| Time, min. | $z$ | $k_G\ 10^5$ | $k_S\ 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 90 | 0.388 | 22.7 | 18.40 |
| 180 | 0.493 | 19.6 | 16.00 |
| 300 | 0.632 | 20.4 | 18.03 |
| 600 | 0.782 | 19.4 | 17.10 |
| | | $m=20.5$ | $m=17.38$ |

*Table 4*

**$k_G$ and $k_{S.E.}$ values at 1250°**

| Time, min. | $z$ | $k_G\ 10^5$ | $k_S\ 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 0.332 | 48.30 | 37.60 |
| 60 | 0.451 | 48.00 | 38.30 |
| 120 | 0.555 | 39.20 | 32.50 |
| 180 | 0.629 | 35.90 | 30.60 |
| 300 | 0.753 | 33.70 | 30.70 |
| | | $m=41.02$ | $m=33.90$ |

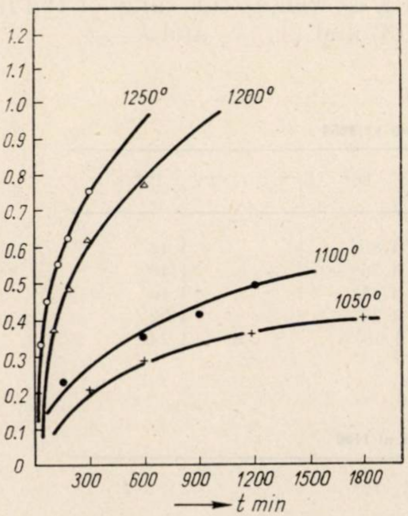


Fig. 1. — Variation $z$ — time in min. for different temperatures.

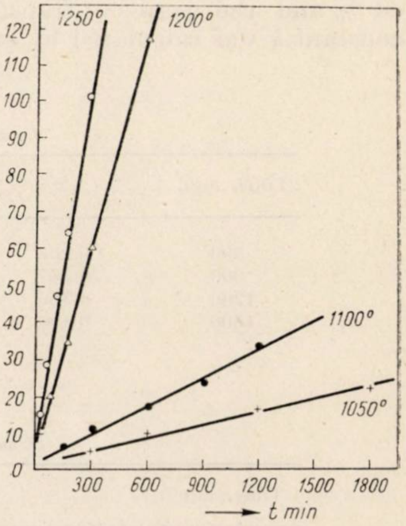


Fig. 2. — Dependence $I_G$ of time in minutes.

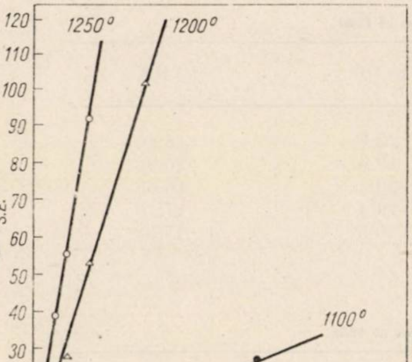


Fig. 3. — Dependence $I_{S.E.}$ of time in minutes.

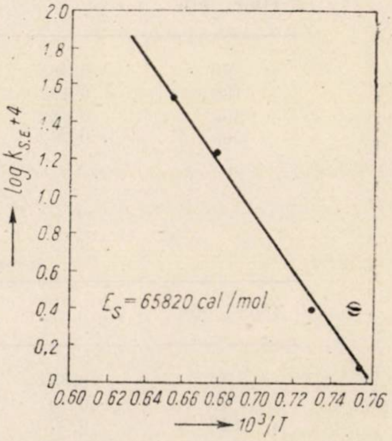


Fig. 4. — Variation of log $k_G$ function of $1/T$.

From the appearance of this curve one can deduce that the formation process of the spinel $MgAl_2O_4$ takes place at a measurable rate at temperatures over 1000°. An acceleration of the process can be observed with the increase in the temperature.

In figures 2 and 3, $I_G$ and $I_{S.E.}$ are given *versus* time.

The equation of Arrhenius $k = Ae^{-E/RT}$ has been used to estimate the activation energy. The variation of log $k$ obtained according to equations (2) and (3) function of $1/T$ is shown in figures 4 and 5 and has been used to determine the activation energy.

The value of the activation energy is $E_G = 65{,}000$ cal/mol, $E_S = 67{,}750$ cal/mol and the value of the preexponential coefficient $A = 8.61 \times 10^5$ sec$^{-1}$.

From the results obtained one deduces that the reaction rate in the formation of the $MgOAl_2O_3$ spinel is determined by the diffusion process. The results obtained by making use of the two equations : Ginstling-Brounshtein-Cismaru and Serin-Ellickson can be compared. The fact that these equations can be applied to a rather high transformation degree (78%) without great deviations of the rate constant $k$ proves that there exists a homogeneity in regard to the contact surfaces of the MgO and $Al_2O_3$. This homogeneity can be reached only when the entire surface of the diffusion layer remains nearly constant and is in intimate contact with the two reaction partners.

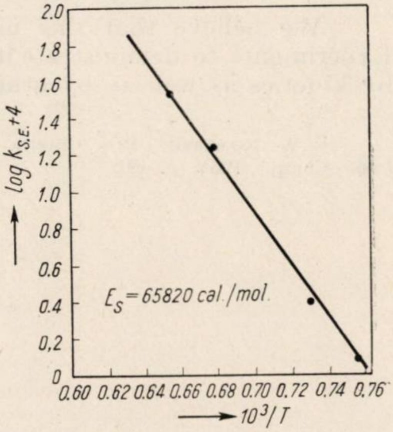


Fig. 5. — Variation of log $k_{S.E.}$ function of $1/T$.

The quantities of MgO and $Al_2O_3$ of the powder mixture being of 1: 1.1 mol and the size of the grains being approximately of the same degree, lead to the following probable mechanism : the contact between the grains of MgO and $Al_2O_3$ lead to the reaction of these two oxides giving $MgOAl_2O_3$. In the formed spinel the solubility of the $Al_2O_3$ increases rapidly with the increase in the temperature starting at 1000° as stated by Lejus and Collongues. [16] $Al_2O_3$ will penetrate through the formed spinel making the reaction with the MgO possible. This dissolution leads to the increase in the formed spinel layer accelerating the complete covering of the $Al_2O_3$ grains to which it sticks, and which is dissolved while it is forming. We shall have thus to consider the diffusion through a volume and only at the separation surface of the MgO-spinel, the diffusion at the separation surface of the grains.

The packing model of the grains could in this case have a smaller influence as the $Al_2O_3$ grains are covered after the first phase by a layer of spinel which dissolves the $Al_2O_3$. The MgO grains would find themselves in the situation of particles sunk in a fluid with which they react. The model thus formed corresponds to Jander's as in this case the diffusing component is surrounded by the nondiffusing one, hence contrarily to the model given by Komatsu.[17] The mechanism itself will consist in the replacing of the $Mg^{2+}$ cations by the $Al^{3+}$ cations of the $MgOAl_2O_3$ net.

---

[16] A. M. LEJUS and R. COLLONGUES, "Proc. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids", München, Elsevier Publ. Comp., 1964, p. 373.

$$3\ Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \square'''$$

The spinel will become a void with cationic voids and we will have thus :

$$2\ Al.3\ Al_2O_4 + \square'''$$

$$2\ Al.3Al_2O_4 + \square''' + 4MgO \rightarrow 4MgAl_2O_4$$

We believe that this mechanism deserves a particular attention. Experiments to demonstrate its validity must be undertaken and pursued by kinetics as well as by other ways.

---

[17] W. Komatsu, "Proc. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids", München, Elsevier Publ. Comp., 1964, p. 192.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 547–554 (1968)

# ABSORPTION SPECTRA OF SOME HYDRATED $Co^{2+}$ SALTS

MARCELA MUSA and G. HLEVCA

Institute of Physics of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Calea Victoriei, 114

*Received September 18, 1967*

The spectral absorption and reflection measurements on $CoCl_2.2H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $Rb_2CoCl_4.2H_2O$, $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$ compounds were performed in the 4,000–25,000 $cm^{-1}$ range, at liquid nitrogen temperature. The crystal field $\Delta$ and Racah $B$ and $C$ parameters were computed using the Tanabe-Sugano energy matrices. To define more accurately the bands in the $CoCl_2.2H_2O$ single crystal spectrum, this was compared with that of $CoCl_2.6H_2O$, taking into account the Tsuchida rule of average environment. The $Rb_2CoCl_4.2H_2O$, $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$ spectra were discussed and an explanation of the $B$ parameter variation is tentativelly given.

## I. INTRODUCTION

The present work deals with electronic spectra of $CoCl_2.2H_2O$, $Rb_2CoCl_4.2H_2O$, $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4$. $4H_2O$ compounds.

The need of absorption spectrum studies of dehydrated divalent iron-group halides has been pointed out previously.[1] On the other hand the influence of the second sphere of coordination on the optical spectra of the $Co^{2+}$ ion can be best pursued by holding out the ligand species of the first coordination sphere and modifying the environment in the second one. This is just the aim we had in view by studying the spectra of $Rb_2CoCl_4.2H_2O$, $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$.

The $CoCl_2$ $2H_2O$ spectrum was reported a year ago[2] (see also[3]) but we consider that a better assignment of maxima can be done so that crystal-field $\Delta$ and Racah $B$ and $C$ parameters should agree properly with other results in the literature for similar complexes. Therefore the $CoCl_2.2H_2O$ spectrum is compared with that of the $CoCl_2.6H_2O$.[4]

---

[1] A. Narath, *Phys. Rev.*, **136**, A766 (1964).

[2] K. Lawson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4159 (1966).

[3] S. V. Grjimailo and I. I. Plüsnina, *Kristallografiya*, **3**, 175 (1958).

[4] R. Pappalardo, *Phil. Mag.*, **4**, 219 (1959).

The single crystals of $CoCl_2.6H_2O$ and $CoCl_2.2H_2O$ are monoclinic, of space group P2/m.[5-7] Since there is a lack of structural data concerning $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ and $K_2CoCl_4.2H_2O$ we suppose by analogy with $Cs_2MnCl_4.2H_2O$ and $Rb_2MnCl_4.2H_2O$ [8] that they are triclinic lattices, of space group P$\bar{1}$. In the hexahydrated halide the first coordination sphere is built up of four water molecules placed at the corners of a square and two chlorine ions in *trans*-position. In the dihydrated halides at the square corners there are situated the chlorine ions and the two water molecules are found in *trans*-position,[6] figure 1. If the $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ and $K_2CoCl_4.2H_2O$ crystalline structure is that we suppose[8] the first coordination sphere of $Co^{2+}$ must be similar to that of $CoCl_2.2H_2O$, the second sphere containing two Rb or K cations. The spectral measurements on these samples seem to confirm our assumption.

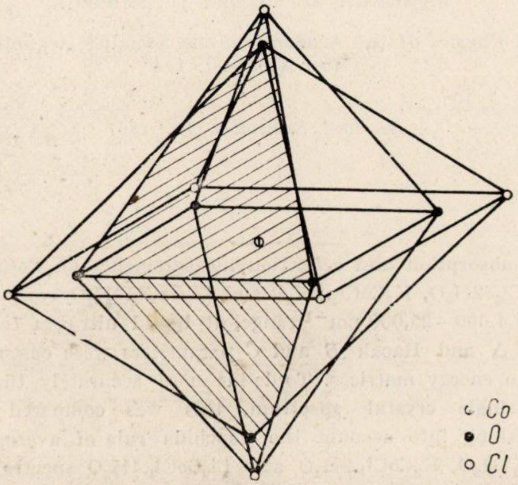


Fig. 1. — The octahedral complex in $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ and $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

| Sample | Co — Cl distance Å | Co — O distance Å | References |
|---|---|---|---|
| $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ | 2.46<br>2.48 | 2.03 | 6,7 |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 2.43 | 2.12 | 5 |

Though the site symmetry of $Co^{2+}$ ion is low ($C_{2h}$), it can be considered as $D_{4h}$ or even $O_h$.[3,4] The parameter values describing the $Co^{2+}$ ion spectra in the above mentioned compounds were estimated taking the complexes of $O_h$ symmetry.

A detailed spectrum discussion and the values of $\Delta$, $B$ and $C$ parameters computed in the strong field coupling scheme using the Tanabe-Sugano matrices[9] are given in section III.

[5] J. Mizuno, *J. Phys. Soc. Japan.*, **15**, 1412 (1960).

[6] B. Morosin and E. Graeber, *Acta Cryst.*, **16**, 1176 (1963).

[7] B. Morosin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 252 (1966).

[8] S. J. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2085 (1964).

[9] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954), Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).

## II. EXPERIMENTAL CONDITIONS

According to the state diagrams for ternary systems alkali chloride-cobalt (II) chloride-water, [10,11] the single crystalline samples were obtained as follows :

The $CoCl_2.6H_2O$ samples were crystallized from water solutions by slow evaporation at room temperature. Better crystals were realized by evaporation of a $CoCl_2$ and LiCl solution as indicated in [10,11] diagrams.

Suitable for spectral measurement $CoCl_2.2H_2O$ single crystals were grown by slow evaporation from aqueous solution at 75°. [6] Similar samples were obtained from aqueous solution of $CoCl_2$ and LiCl.[11]

The $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ single crystals were grown by evaporation at room temperature from aqueous solution of RbCl and $CoCl_2$ taken in appropriate proportions. Chemical analyses were performed and the result (30.53 % $CoCl_2$, 57.63 % RbCl and 10.91 % $H_2O$) proves the adopted fromula is true.

The $K_2CoCl_4.2H_2O$ powder was obtained from Solid State Physics Institute in Prague, Č.S.R.*)

Besides, hydrated single crystals were grown from aqueous solution of LiCl and $CoCl_2$ — chains of perfect small octahedra of lavender colour — which were supposed to be $Li_2CoCl_4.4H_2O$ compound. [11] On these samples no chemical analysis was performed so that we are not sure the adopted formula is correct but the spectrum shows that at least the first coordination sphere is similar to that in $CoCl_2.2H_2O$ as structure and ligand species.

The spectra were recorded at liquid nitrogen temperature in the spectral range 4,000—25,000 $cm^{-1}$. In the 4,000—15,000 $cm^{-1}$ range it was used a Unicam spectrophotometer SP-700 ; the 13,500—25,000 $cm^{-1}$ region was explored with a monochromator VSU-1 Zeiss, having on the exit slit the receiver, a Soviet ФЭУ—17 A photomultiplier. The photocurrent was recorded with a GRVAC Sefram galvanometer of $10^{-9}$ A/mm sensitivity. Both equipments have as light sources lamps with W wires. The recorded curves represent the photocurrent response of the receiver (arbitrary units) *versus* wavenumber (in $cm^{-1}$). On the $K_2CoCl_4.2H_2O$ sample were taken reflection spectra in the 13,500—25,000 $cm^{-1}$ range only.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

The divalent $Co^{2+}$ ion ($3d^7$) presents in the free state the $^4F$, $^4P$, $^2G$, $^2P$, $^2H$, 2x$^2$D and $^2F$ system of energy levels, $^4F$ being the lowest.

Figure 2 gives the Orgel diagram (the split of the above mentioned spectral terms in octahedral $O_h$ ligand fields of various intensities) the part where the empirical Hund Rule is valid, realized by Tanabe and Sugano[9] for the $d^7$ configuration in the strong field coupling scheme. Beside each energy state marked by $\Gamma_i$—the irreducible representation of $O_h$ group — there are given also the $\gamma_5^a\ \gamma_3^b$ subshell configurations (*a* and *b* stands for the electron number in $\gamma_5$ and $\gamma_3$ respectively). According to this diagram the $Co^{2+}$ spectrum in the $O_h$ fields consists of great intensity bands resulting from spin allowed transitions (between quartet states) and low intensity bands realized by spin forbidden transitions (between quartet and doublet levels). The existence of the last kind of bands is due to the contamination of the states with different multiplicities owing to the spin-orbit interaction. The degree of contamination depends on the irreducible representation species of $D_S x \Gamma_i$ which describe the new states resulting from spin-orbit interaction and the energy difference between the doublet and quartet levels; the contamination produces between states of the same representation and is the more important the smaller (but $\neq 0$) is the energy difference between the doublet and quartet states. [9,12] On the other hand the transitions between states of the same subshell configuration give rise to narrow bands independent of $\Delta$, while the bands involving the promotion of an electron in $\gamma_5 \gamma_3$ subshell are wide and temperature and $\Delta$ dependent. [13,14]

---

*) We should like to thank Dr. M. Lebl of Solid State Physics Institute in Prague for preparation and putting at our disposal of the $K_2CoCl_4.2H_2O$ compound.

[10] A. Benrath, *Z. anorg. allg. Chem.*, **163**, 396 (1927).

[11] H. Benrath, *Z. anorg. allg. Chem.*, **240**, 87 (1938).

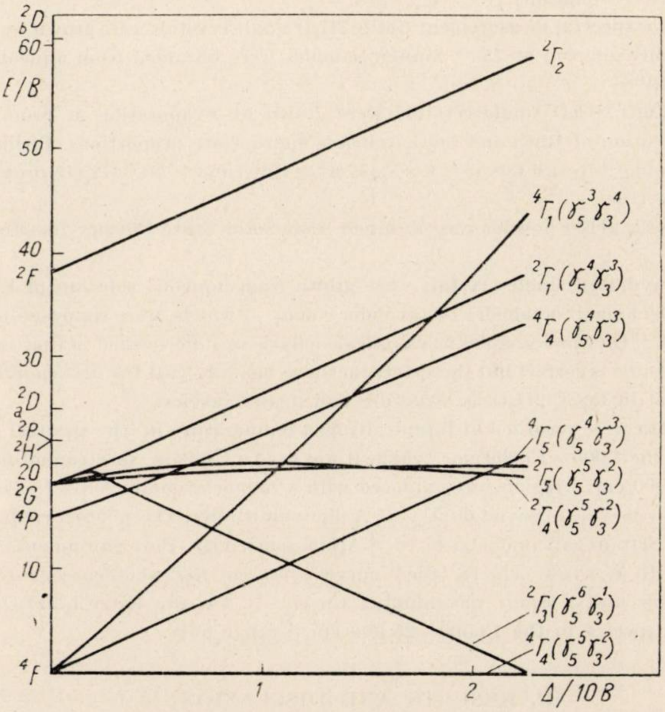


Fig. 2. — Orgel diagram for $d^7$ configuration; (high spin part). [9]

Therefore the $Co^{2+}$ complex spectrum must consist of two wide and intense bands rising from the spin allowed transitions $^4F\ \Gamma_4(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ — — $^4F\,\Gamma_5(\gamma_5^4\gamma_3^3)$ and $^4F\,\Gamma_4(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ — $^4P\ \Gamma_4(\gamma_4^4\gamma_3^3)$. The transition $^4F\,\Gamma_4(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ — $^4F\,\Gamma_2(\gamma_5^3\gamma_3^4)$ is expected to be of low intensity since a two-electron jump is involved in it. Among the spin forbidden transitions there are some interesting for their identical subshell configuration with the fundamental

---

[12] E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, 1957, chap. VIII.

[13] Chr. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1502 (1954).

[14] L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1824 (1955).

level i.e. those realized on the states resulting from the splitting of $^2G$ level, ${}^2_a\Gamma_4(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ and ${}^2_a\Gamma_5(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ and also ${}^2_b\Gamma_4(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ and ${}^2_b\Gamma_5(\gamma_5^5\gamma_3^2)$ originating in $^2P$ and $^2H$. These bands must be narrow and their position in the spectrum irrespective of temperature variation.

Figures 3 and 4 show the near infrared and visible spectra of the studied samples respectively. For the $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$ compounds the visible spectra were drawn only. Near each main band there is indicated the assigning found by us. The $\Delta$, $B$ and $C$ parameters were determined using the near infrared ($^4\Gamma_4 - {}^4\Gamma_5$) maximum position when this has been emphasized, the position of $^4F\Gamma_4 - {}^4P\Gamma_4$ band and the $C/B = 4.4$ ratio.[15] The results are listed in table 1.

*Table 1*

**The main band positions of $Co^{2+}$ in various compounds and resulting $\Delta$, $B$ and $C$ parameter values**

| Compound | $^4F\,\Gamma_5$ exp. $cm^{-1}$ | $^2G\,\Gamma_4, \Gamma_5$ exp. $cm^{-1}$ | $^4P\,\Gamma_4$ exp. $cm^{-1}$ | $\Delta$ $cm^{-1}$ | $B$ $cm^{-1}$ | $C$ $cm^{-1}$ | $^4F\,\Gamma_2$ calc. $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ | 7 850 | 16 640 | 18 255 | 8 906 | 764 | 3 362 | 16 756 |
| $K_2CoCl_4.2H_2O$ | — | 16 265 | 18 345 | 8 659 | 786 | 3 458 | — |
| $Li_2CoCl_4.4H_2O$ | — | 16 160 | 18 580 | 8 610 | 806 | 3 546 | — |
| $CoCl_2.2H_2O$ | 8 150 | 16 330 | 18 950 | 9 210 | 790 | 3 478 | 17 360 |
| $CoCl_2.6H_2O$ | 8 150 | — | 18 650 | 9 234 | 772 | 3 398 | 17 384 |

The classification given by us in $^4F\Gamma_4 - {}^4P\Gamma_4$ $CoCl_2.2H_2O$ transition seems to be more sensible than that found in [2] since the $\Delta$ and $B$ values are in better agreement with those in $CoCl_2.6H_2O$. Taking into account the position of ligands in the spectrochemical series and the rule of average environment experimentally found by Tsuchida [16] and theoretically by Lepădatu [17] it results that the $\Delta$ value for $CoCl_2.2H_2O$ must be situated between those of the $CoCl_2.6H_2O$ and $CoCl_2$ (the first coordination sphere in $CoCl_2$ is formed of 6 chlorine ions of $O_h$ symmetry [15]; $\Delta = 690$ $cm^{-1}$). We suppose that the maximum assigned in [2] as $^4P\Gamma_4$ results in fact from the transition to the ${}^2_b\Gamma_4$ state, since the corresponding band in $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ is narrow and practically does not modify its position with temperature. Its broadening and rising in intensity in $CoCl_2.2H_2O$ can be explained by a stronger contamination of the ${}^2_b\Gamma_4$ state with quartet character due to the shifting of the $^4P\Gamma_4$ band towards larger wave numbers in comparison with the position of the same band in $CoCl_2.6H_2O$. On the other hand the mutual contamination explains the intensity reduction of the $^4P\Gamma_4$, the two components — well emphasized in $CoCl_2.6H_2O$ — are observed as shoulders on the low wavenumber side of ${}^2_b\Gamma_4$ band.

In the spectra of dehydrated salts in the 16,100—16,500 $cm^{-1}$ range there is a rather intense and wide maximum which does not exist in $CoCl_2.6H_2O$, figure 4. The band cannot originate in the $^4F\Gamma_4 - {}^4F\Gamma_2$ transition since this is of very low probability. But under a suitable variation

---

[15] J. Ferguson, D. L. Wood and K. Knox, *J. Chem. Phys.*, **39**, 881 (1963).

[16] R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 436 (1938).

[17] C. I. Lepădatu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1175 (1966).

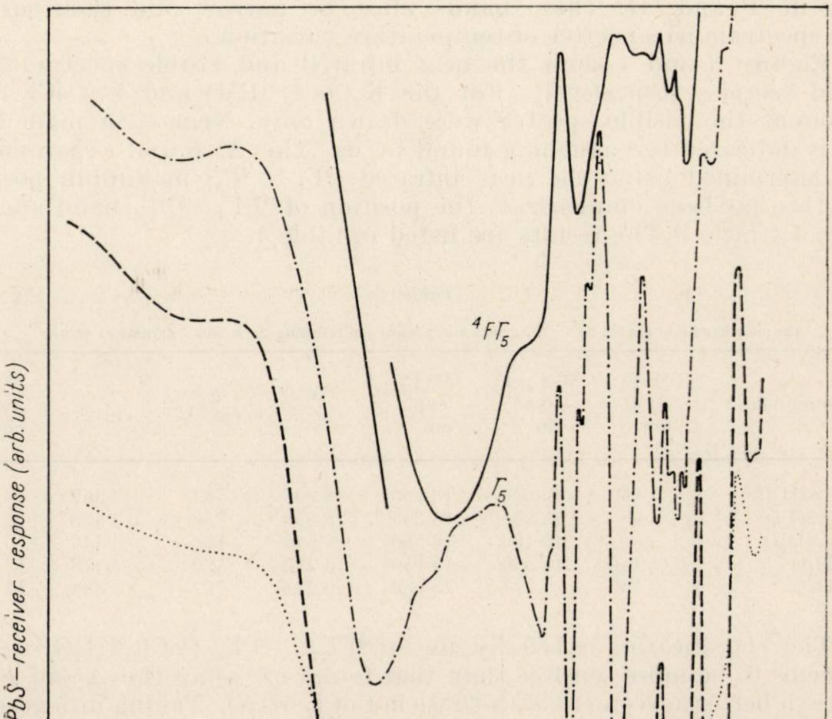


Fig. 3. — The near infrared spectra. The maxima in the 4,000 — 7,000 $cm^{-1}$ region belong to the crystallization or gaseous water.

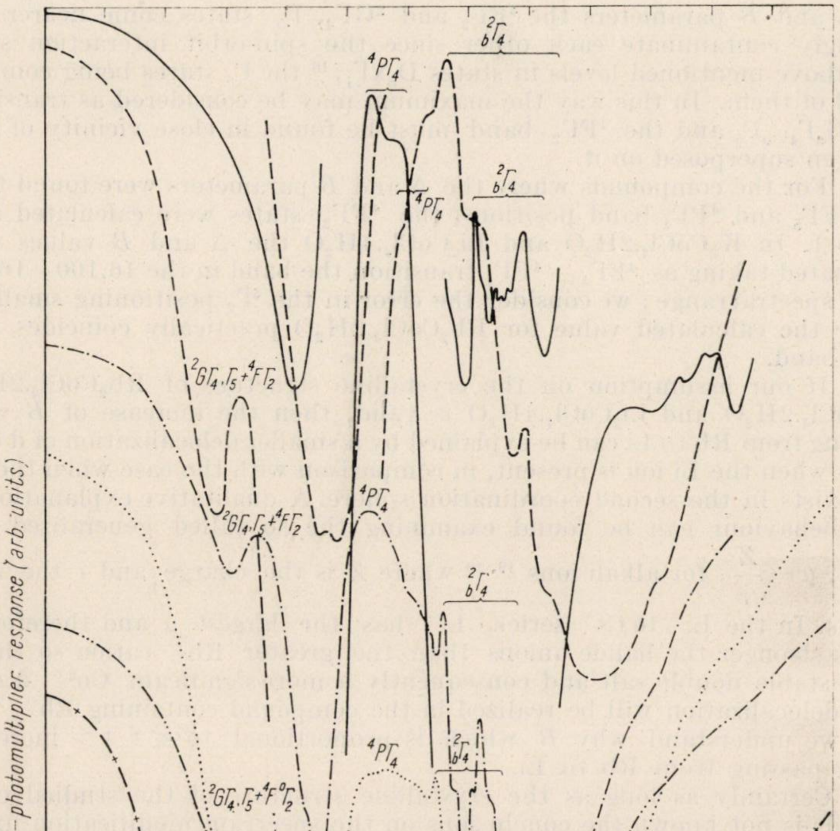


Fig. 4. — The visible spectral region.

of $\Delta$ and $B$ parameters the ${}^4F\Gamma_2$ and ${}^2G\Gamma_4$, $\Gamma_5$ states come nearer and strongly contaminate each other since the spin-orbit interaction splits the above mentioned levels in states $D_8 x \Gamma_i$,[18] the $\Gamma_8$ states being common to all of them. In this way the maximum may be considered as transition to ${}^2G_a\Gamma_4$, ${}_a\Gamma_5$ and the ${}^4F\Gamma_2$ band must be found in close vicinity of that or even superposed on it.

For the compounds where the $\Delta$ and $B$ parameters were found from the ${}^4F\Gamma_5$ and ${}^4P\Gamma_4$ band positions, the ${}^4F\Gamma_2$ states were calculated also, table 1. In $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$ the $\Delta$ and $B$ values were estimated taking as ${}^4F\Gamma_4 - {}^4F\Gamma_2$ transition the band in the 16,100—16,500 $cm^{-1}$ spectral range ; we consider the error in the ${}^4\Gamma_2$ positioning small because the calculated value for $Rb_2CoCl_4.2H_2O$ practically coincides with this band.

If our assumption on the crystalline structure of $Rb_2CoCl_4.2H_2O$, $K_2CoCl_4.2H_2O$ and $Li_2CoCl_4.4H_2O$ is valid, then the increase of $B$ when passing from Rb to Li can be explained by a smaller delocalization of d electrons when the Li ion is present, in comparison with the case when the Rb ion exists in the second coordination sphere. A qualitative explanation of this behaviour can be found examining the so called generalized moment, $\mu = \frac{Z}{r}$, for alkali ions [19, 20] where $Z$ is the charge and $r$ the ionic radius. In the $Li^+$ to $Cs^+$ series, $Li^+$ has the largest $\mu$ and therefore it keeps stronger the halide anions than the greater $Rb^+$ cation so that a more stable double salt and consequently a more significant $Co^{2+}$ d electron delocalization will be realized in the compound containing $Rb^+$. This way we understand why $B$ which is proportional to $< r^{-1} >$ increases when passing from Rb to Li.

Certainly as long as the crystalline structure of the studied compounds is not known the conclusions on the spectrum modification under the influence of the second sphere of coordination cannot be decisive.

*Acknowledgments.* We wish to thank Dr. G. Ciobanu and Dr. A. Glodeanu for very useful discussions. We are also indebted to Dr. M. Lébl of the Prague Solid State Physics Institute, Č.S.R., for putting at our disposal the $K_2CoCl_4.2H_2O$ compound.

---

[18] W. Low, "Solid State Physics", Supplement 2, 1960, p. 35.

[19] N. P. Lujnaia, Doklady Akad. Nauk SSSR, **69**, 809 (1949).

[20] V. R. Klokman, Radiokhimiya, **3**, 302 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 555–560 (1968)

# REMOTE EFFECTS. I

## ON THE NATURE OF THE EFFECTS OF REMOTE SUBSTITUENTS

N. BODOR

Chemical-pharmaceutical Research Institute, Cluj, str. K. Marx, 93–97

*Received May 5, 1967*

The present paper considers that the remote polar substituents in saturated systems affect the reactivity due to an electronic interaction transmitted through the connecting atoms ($\sigma$-inductive effect) or through space (field effect). The attenuation factors for the transmission of the remote effects in steroid systems have been calculated for both theories and applied to the substitution reaction of the C-17 substituted 4-chloro-3-oxo-$\Delta^4$-steroids. A comparative study shows that the effects are transmitted through space, according to Dewar's theory.

It has been found that the remote groups can affect (sometimes to a surprisingly great extent) a distant reaction center.[1-12] These effects have been interpreted in several cases as inductive effect,[2-5,8-10] as field effect,[6] or as conformational transmission.[7] In most cases it was impossible to obtain a convincing explanation as to the nature of these effects, mostly because the separation of these very complex effects (except perhaps in case[8]) is very difficult,[6,11] or because the used substances were unsuitable for this study.[5] Thus, in case,[6a] the "field effect" and the mesomere and $\pi$-inductive contributions had to be separated, in case[5] the long aliphatic chain makes the establishment of the real distances

---

[1] H. B. Henbest, B. Nicholls, W. R. Jackson, R. A. L. Wilson, N. C. Crosseley, M. B. Meyers and R. S. McElhinney, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1366.

[2] V. Schwarz and S. Hermanek, *Chem. Ind.*, **1960**, 1212.

[3] V. Schwartz and S. Hermanek, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 809.

[4] P. E. Peterson, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 181.

[5] a) P. E. Peterson, Ch. Casey, E. V. P. Tao and A. Agtarap, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5163 (1965); b) P. E. Peterson and G. Allen, *ibid.*, **85**, 3608 (1963).

[6] a) M. J. S. Dewar and P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3539 (1962); b) W. Adcock and M. J. S. Dewar, *ibid.*, **89**, 379 (1967); M. J. S. Dewar and Yoshito Takeuchi, *ibid.*, **89**, 390 (1967).

[7] M. J. T. Robinson and W. B. Whalley, *Tetrahedron*, **19**, 2123 (1963).

[8] J. D. Roberts and W. T. Moreland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).

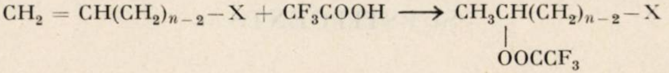
[9] A. Talvik, P. Zuman and O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1266 (1964); O. Exner and J. Jonás, *ibid.*, **27**, 2296 (1962).

[10] N. Bodor and A. Kövendi, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 413 (1966).

[11] R. W. Taft, jr., in "Steric Effects in Organic Chemistry", edited by M. S. Newman, John Wiley and Sons, New York, 1956.

[12] N. Bodor, M. Kircz and D. Rotaru, IInd Ses. Nat. Chem., Iaşi, Romania, 1964.

between the reaction center and the substituents very difficult and the representation of this distance in terms of C-C bonds leads to a deficient explanation of the effects. Thus, the unusually great fall-off factor (0.65 —0.66 for each additional C-C bond instead of the usual value 0.3—0.5[4,5,11]) obtained in the reaction[5]:



$$CH_2=CH(CH_2)_{n-2}-X + CF_3COOH \longrightarrow CH_3\underset{\substack{|\\ OOCCF_3}}{CH}(CH_2)_{n-2}-X$$

(X-polar substituents, $n = 5-11$)—supports this conclusion. In cases[9,10] the observed effects are the result of the $\pi$- and $\sigma$-inductive (or field) effects. (Several recent works[6b] show that the $\pi$-inductive effects can be neglected).

In order to elucidate the nature of the effects of remote substituents (excluding the mesomer and $\pi$-inductive effects) the most advisable reactions may be those which take place in polycyclic aliphatic systems, where the distances between the substituents and reaction center are sufficiently great to exclude even the steric effects. So, the most suitable are the majority of steroid reactions. Several cases of remote effects in this series have been reported, such as the effects of C-17 substituents on the 4,5α-β-epoxyd ratio[1], or the effects of C-17 and C-3 substituents on the rates of bromine addition to 5,6-unsaturated steroids,[2,3] or the effect of the 4,5-epoxide group on the saponification rate of the testosterone acetate.[12]

The main question is, how do the remote polar substituents in these saturated systems effect the reactivity: by means of an electronic interaction transmitted through the connecting atoms (bonds) or through space?

The surprisingly great effects observed in cases,[2,3] were reconsidered by Peterson [4] and a successful application of the Taft equation was reported, assuming that all the $\sigma$-bond paths between the substituents and the reaction center contribute to the inductive effect. However, in a recent study [13] on the solvolysis of 19-substituted cholesteryl *p*-toluenesulfonate esters, the great effects observed can, by no means, be explained by inductive effects.

In the present paper the following reaction has been studied:

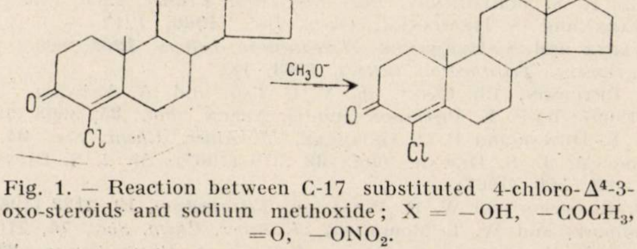


Fig. 1. — Reaction between C-17 substituted 4-chloro-$\Delta^4$-3-oxo-steroids and sodium methoxide; $X = -OH$, $-COCH_3$, $=O$, $-ONO_2$.

(which was used for the preparation of 14-methoxy-derivatives [14]).

---

[13] R. M. Moriarty and T. D. J. D'silva, *Tetrahedron*, **21**, 547 (1965).

[14] B. Camerino, B. Patelli and R. Sciaky, *Gazz. chim. Ital.*, **92**, 709 (1962).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The kinetic data obtained for the reaction studied, show some unexpected results in comparison with the corresponding $\sigma_I$-values (table 1).

Evidently, the difference between the $\sigma_I$-values of the -OH and -$COCH_3$ groups is too small to explain the rate difference. The smaller effect of the C-17-oxo-group (III) as against that of the C-20-oxo-group (II) is also in contradiction with the classical theory of inductive effects (successive polarization on intervening $\sigma$-bonds). However, the appreciable difference of the F-values suggests that a satisfactory explanation of the effects observed may be obtained only by presuming that the polar substituent-substrate bond influences the reaction center across the space (field effect).

*Table 1*

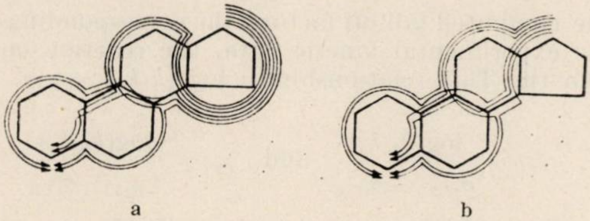
**Results of kinetic measurements (at 29.8° in abs. methanol)**

| No. comp. | X | $k \times 10^3$ lit./mole. sec. | $\Delta k\,\%$[a)] | $\sigma_I$ [15] | $F$ [6] |
|---|---|---|---|---|---|
| I | $-OH$ | 2.59 | 1.5 | 0.27–0.31 | 0.21 |
| II | $-COCH_3$ | 2.91 | 1.2 | 0.34 | 0.65 |
| III | $=O$ | 2.75 | 1.9 | — | — |
| IV | $-ONO_2$ | 3.14 | 3.0 | — | — |

a) Square medium error

The fall-off factors and the corresponding $\sigma_{4\text{-}17}$-substituent constants were calculated in both cases in order to check this assumption (considering the transmission of the effects through the intervening $\sigma$-bonds-inductive effects, or through the space-field effect) in the following manner :

1. Transmission of the inductive effect according to Peterson's theory,[4] between C-4 (reaction center) and C-17 (substituent) :



a b

Fig. 2. — Transmission of the inductive effect between C-4 (reaction center) (a) and C-17 (substituents) (b).

The fall-off factor :

$$\epsilon_{4\text{-}17} = 3.(0.51)^7 + 2.(0.51)^8 + 3.(0.51)^9 + 2.(0.51)^{10} + 2.(0.51)^{12}$$

$$\epsilon_{4\text{-}17} = 0.046$$

and

$$\sigma_{(I)4\text{-}17} = \sigma_I\,.0.046$$

(constant fall-off factor of the inductive effect for a C-C $\sigma$-bond being 0.51[4]).

2. Transmission of the field effect, according to Dewar[6] between C-4 and C-17 :

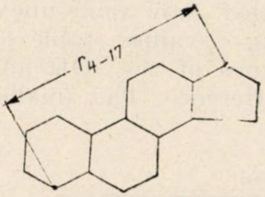


Fig. 3. — The direct distance between C-4 and C-17.

Taking into account the rigidity of the system, the C-4,5 double bond and the distorsion of the five-membered ring, the following was obtained :

$r_{4\text{-}17} = 7.74$ Å (5.56 units, expressed in terms of the C-C bond length in benzene, according to Dewar), and $\sigma_F = F/5.56$

In a similar way the fall-off factors between other pairs of atoms of the steroid system have been calculated (table 2).

The $\sigma_F/\sigma_I$ ratio calculated for the -OH group, varies within a fairly large range (1.2—3.3) which points to the fact that between the two theories the difference is not simple quantitative, but an essential one.

*Table 2*

**Comparison of the inductive and field effects**

| No | Atoms in the steroid skeleton |  | $\in_{i-j}$ | $r_{ij}$ in benzene C—C bond | $\sigma_{OH}$ a) |  | $\sigma_F/\sigma_I$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | $i$ | $j$ |  |  | $\sigma_I$ | $\sigma_F$ |  |
| 1 | C—4 | C—17 | 0.0460 | 5.56 | 0.014 | 0.038 | 2.7 |
| 2 | C—5 | C—17 | 0.0816 | 4.8 | 0.025 | 0.039 | 1.6 |
| 3 | C—3 | C—17 | 0.0326 | 6.3 | 0.010 | 0.033 | 3.3 |
| 4 | C—3 | C—6 | 0.1876 | 3.0 | 0.058 | 0.070 | 1.2 |
| 5 | C—3 | C—10 | 0.2750 | 1.95 | 0.085 | 0.108 | 1.3 |
| 6 | C—3 | C—13 | 0.0543 | 4.75 | 0.017 | 0.044 | 2.6 |
| 7 | C—3 | C—19 | 0.1415 | 2.29 | 0.044 | 0.092 | 2.1 |

a) In a similar way can be calculated the $\sigma_I$ and $\sigma_F$ values and the $\sigma_F/\sigma_I$ ratio for other substituents.

Using the computed fall-off factors, the corresponding $\sigma_I$ and $\sigma_F$ constants and the experimental kinetic data, the reaction constants can be calculated from the Taft relationship[11] : $\log\,(k/k_0) = \rho.\sigma$.

Thus :

$$\rho_I = \frac{\log(k_2/k_1)}{\sigma_{(I)2} - \sigma_{(I)1}} \quad \text{and} \quad \rho_F = \frac{\log(k_2/k_1)}{\sigma_{(F)2} - \sigma_{(F)1}}$$

$$\rho_I = 12.3 \qquad\qquad \rho_F = 0.65$$

Assuming inductive effects, an unusually great value of the reaction constant was obtained (12.3) ; however the field constant $F$ has a normal value (according to the usual reaction constant range) which confirms the assumption on the existence of field effects.

Using these reaction constants, the corresponding $\sigma_I$ and $F$ constants for the polar groups $-ONO_2$ and $=0$ were calculated in the following manner :

$$\sigma_{X_{(4-17)}} = \frac{\log(k_2/k_1)}{\rho_X} \qquad X = I_{\text{or}}\,F$$

and

$$\sigma_I = \frac{\sigma_{I(4-17)}}{0.046} \; ; \quad F = \sigma_{F(4-17)} \cdot 5.56$$

where $k_2$ and $k_1$ are the rate constants of the progesterone and the substances (III) and (IV) respectively.

Thus :

| $X$ | $\sigma_I$ | $F$ |
|---|---|---|
| $=O$ | 0.32 | 0.51 |
| $-ONO_2$ | 0.41 | 0.96 |

(On the other hand, reevaluating the data of[13] based on the corresponding field constants (C-3-C-19), the agreement with the experimental data is much better (table 3) than with the corresponding inductive constants. However, the failure of the accurate application of the Taft relationship in this case too, can be attributed to the rate accelerating polar interaction between C-6 and C-19 (see [13]).

*Table 3*

**Observed, calculated[13] and recalculated effects of C-19 substituents**

| X(on C-19) | ref. 13 | | present paper |
|---|---|---|---|
| | $k_X/k_H$<br>exp. | $k_X/k_H$<br>calc. (ind. eff.) | $k_X/k_H$<br>calc. (field eff.) |
| $-OH$ | 1.9 | 0.11 | 0.50 |
| $-OCOCH_3$ | 0.8 | 0.018 | 0.1 |
| $-OCH_3$ | 2.5 | 0.12 | 0.52 |

## EXPERIMENTAL

### *Substances.*

4-Chloro-testosterone (I) can be prepared from testosterone according to the literature.[16] However, a highly pure substance can be obtained more easily by the acid catalyzed hydrolysis of the 4-chloro-testosterone acetate, which was prepared by means of a very simple method.[17] The hydrolysis takes place in the following conditions : 5g 4-chloro-testosterone acetate (m.p. 228–230°) was boiled in 500 ml methanol with 5 ml hydrochloric acid for 3 hours. After neutralization with a sodium bicarbonate solution, 350 ml of methanol was distilled, 350 ml of hot water was added for crystallization of the pure 4-chloro-testosterone. Yield : 4.45 g (100 %). M.p. 188–190°.

*4-chloro-progesterone* (II) was prepared according to literature data.[16] M.p. 219–220° (methanol). $[\alpha]_D = +198°$ (1 % $CHCl_3$).

---

[15] O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 65 (1966).

[16] a) B. Camerino and B. Patelli, *Il Farmaco*, (ed. sci.) **11**, 579 (1956) ; b) B. Camerino, B. Patelli and V. Vercellone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3540 (1956) ; c) H. J. Ringold, E. Batres, O. Mancera and G. Rozenkranz, *J. Org. Chem.*, **21**, 432 (1956)

[17] N. Bodor and D. Rotaru, Rom. Pat., 50110/25 Aug. 1965.

*4-chloro-$\Delta^4$-androsten-3,17-dione* (III) was obtained adapting the procedure given for (II).[16] Thus, by epoxidation [16c] in methanol with $H_2O_2$/NaOH of $\Delta^4$-androsten-3,17-dione, 4-β, *5-oxido-androstan-3,17-dione* (V) was obtained.

| $C_{19}H_{25}O_3$ | M=301.41 | | *Calc.* | *Found* |
|---|---|---|---|---|
| M.P. 192–194° (methanol) | | C, | 75.75 | 76.03% |
| $[\alpha]_D = +138°$(1% methanol) | | H, | 8.31 | 8.50% |
| $E_{241} = 1.1$ (practically no extinction) | | | | |
| Epoxy group: 100% (for M = 301.41) | | | | |

*4-chloro-$\Delta^4$-androsten-3,17-dione* obtained [16] from (V) has a m.p. 185–187°. $[\alpha]_D = +214°$(1% $CHCl_3$). Literature [18] gives m.p. 184–187°.

*4-chloro-testosterone-17-nitrate* (IV) (prepared by Mr. O. Mantsch) was obtained by direct method from 4-chloro-testosterone, using the method given for preparation of testosterone-17-nitrate,[19] or from testosterone-17-nitrate, adapting the general method given in.[16] M.p. 165–167°; $[\alpha]_D = +143°$(1% $CHCl_3$). N, *Calc.*: 3.80; *Found*: 3.74%.

The corresponding *4-methoxy-compounds* obtained from the reaction under study are:

*4-methoxy-testosterone* (VI) according to literature data [14] has m.p. 223–225°; $[\alpha]_D = +104°$ (1% $CHCl_3$).

*4-methoxy-$\Delta^4$-androsten-3,17-dione* (VII)

| $C_{20}H_{28}O_3$ | M=316.42 | | *Calc.* | *Found* |
|---|---|---|---|---|
| M.p. 141–143° (acetone) | | C, | 75.91 | 76.18% |
| $[\alpha]_D = +171°$(1% $CHCl_3$) | | H, | 8.92 | 9.04% |
| $\epsilon = 12.200$ (255 nm). | | | | |

*4-methoxy-progesterone* (VIII)

| $C_{22}H_{32}O_3$ | M=344.48 | | *Calc.* | *Found* |
|---|---|---|---|---|
| M.p. 162–163° (acetone) | | C, | 76.69 | 76.87% |
| $[\alpha]_D = +185°$(1% $CHCl_3$) | | H, | 9.36 | 9.40% |
| $\epsilon = 13.500$ (255 nm) | | | | |

*4-methoxy-testosterone-17-nitrate* (IX) (prep. by Mr. O. Mantsch)

| $C_{20}H_{29}O_5N$ | M=363.5 | | *Calc.* | *Found* |
|---|---|---|---|---|
| M.p. 151–152° | | C, | 66.09 | 66.06% |
| | | H, | 8.04 | 8.43% |
| | | N, | 3.85 | 4.14% |

### *Kinetic measurements*

Rates were determined titrimetrically:

0.8–1.6 g of 4-chloro-compound was dissolved in 190 ml (or 240 ml) abs. methanol. After thermostating (29.8° ± 0.02°), 10 ml sodium methoxide 1 M was added. From time to time, 10 ml from the reaction mixture was introduced into 100 ml water and titrated with 0.1 M hydrochloric acid.

Initial concentrations: 4-chloro-compound: ~0.01–0.02 mole/l
Sodium methoxide: ~0.04 mole/l

The rate constants were calculated at 10–12 intervals up to a 70–80% conversion, using the corresponding equation for the second-order reactions.

*Acknowledgements*: I am indebted to Mr. O. Mantsch for providing some compounds. I also thank Mrs. A. Beceanu who carried out the analyses, as well as Dr. F. Hodoşan for helpful discussions.

---

[18] a) B. Camerino, B. Patelli, R. Modelli, G. Sala and A. Vercellone, Belg. Pat., 552151/27 Oct. 1956., 9; b) British Drug Houses Ltd., Brit. Pat. 792.727/2 Apr. 1958; *Chem. Abstr.*, **53**, 1418 (1959); c) Teikoku Hormone Manuf., Jap. Pat., 9581 ('62)/28 Iul. 1959; *Chem. Abstr.*, **59**, 10210 (1963).

[19] Roussel-Uclaf, French Pat., 2478/19 May 1964; *Chem. Abstr.*, **61**, 8367 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 561–567 (1968)

# L'ÉTUDE DES SPECTRES EN INFRAROUGE DE QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS DE L'AMINO-2-THIADIAZOLE-1,3,4

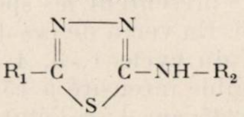
D. POSTESCU, C. DAICOVICIU et URSULA BINDER
Institut oncologique de Cluj, str. Republicii, 34–36

*Reçu le 2 novembre 1966*

On présente les résultats d'une étude des spectres en infrarouge portant sur 14 dérivés de l'amino-2-thiadiazole-1, 3, 4. Le but poursuivi a été d'attribuer les bandes générées par les vibrations fondamentales du noyau, de même que celles dues aux substituants. On met en évidence l'existence d'une tautomérie amino-iminique pour une partie de ces composés, liée à une influence acidifiante exercée par les atomes voisins de chlore.

On a décrit récemment [1] la synthèse de quelques dérivés de l'amino-2-thiadiazole-1, 3, 4, substances pouvant avoir une activité cytostatique. Afin de compléter les données concernant leur structure, nous avons effectué l'analyse spectrale en infrarouge de ces composés (tabl. 1).

*Tableau 1*



**Structure des composés étudiés**

| N° | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|
| I | H | $-CO-CH_2Cl$ |
| II | H | $-CO-CHCl_2$ |
| III | H | $-CO-CCl_3$ |
| IV | $-CH_3$ | $-CO-CH_2Cl$ |
| V | $-CH_3$ | $-CO-CHCl_2$ |
| VI | $-CH_3$ | $-CO-CCl_3$ |
| VII | $-C_2H_5$ | $-CO-CH_2Cl$ |
| VIII | $-C_2H_5$ | $-CO-CHCl_2$ |
| IX | $-C_2H_5$ | $-CO-CCl_3$ |
| X | $-C_6H_5$ | $-CO-CHCl_2$ |
| XI | $-C_6H_5$ | $-CO-CCl_3$ |
| XII | $-CH_2-C_6H_5$ | $-CO-CH_2Cl$ |
| XIII | $-CH_2-C_6H_5$ | $-CO-CHCl_2$ |
| XIV | $-CH_2-C_6H_5$ | $-CO-CCl_3$ |

---

[1] F. Gagiu, C. Daicoviciu et U. Binder, « Communication donnée au XXV$^{e}$ Congrès International des Sciences pharmaceutiques », Prague, août 1965.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composés étudiés ont été obtenus par la condensation des amino-2-thiadiazoles-1, 3, 4 avec les chlorures des acides mono-di-et-trichloracétiques.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à double faisceau et enregistrement automatique UR-10 Carl Zeiss Jena. L'optique utilisée a été :

Pour la région de 400 à 700 $cm^{-1}$ — prisme de KBr ;

Pour la région de 700 à 1800 $cm^{-1}$ — prisme de NaCl ;

Pour la région de 1800 à 3500 $cm^{-1}$— prisme de LiF.

Les substances ont été pastillées avec du KBr, à une concentration de 1 mg substance/300 mg KBr.

Les déterminations ont été effectuées d'après le programme de la fente N° 4.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons tenté d'identifier les bandes dues aux vibrations de valence du noyau thiadiazolique que l'on doit retrouver dans tous les composés étudiés. Il a été possible de localiser les vibrations de valence et de déformation des atomes d'hydrogène liés au noyau en comparant les spectres des thiadiazoles I—III, qui possèdent un atome d'hydrogène lié au noyau, à ceux des dérivés ayant un substituant en 5.

Nous avons attribué les valeurs correspondant aux bandes d'absorption des substituants, en tenant compte des déplacements que ces bandes subissent, en raison des influences réciproques.

### I. *Vibrations de valence du noyau thiadiazolique*

Goerdeler et ses coll. [2] présentent les spectres en infrarouge du thiadiazole-1, 3, 4 non substitué. En vertu de ces données, Katritzky [3] attribue aux vibrations de valence du cycle 1, 3, 4 — thiadiazolique les bandes suivantes : une bande de faible intensité à 1515 $cm^{-1}$ et deux bandes fortes, celles de 1390 et de 1235 $cm^{-1}$ (à l'état liquide).

Dans les spectres de tous nos composés on retrouve constamment trois bandes comprises respectivement entre 1430—1440, 1330—1350 et 1170—1195 $cm^{-1}$ (tabl. 2) et qui doivent être attribuées aux trois modes de vibration du noyau thiadiazolique.

Pour les composés VI, IX et XI il est à signaler l'absence de la 3^e^ bande, absence due probablement à l'existence d'un équilibre tautomère déplacé vers la forme iminique, dans laquelle la structure du cycle est modifiée. En raison de la même tautomérie, dans les spectres des composés III et XIV cette bande est affaiblie.

### II. *Vibrations des atomes d'hydrogène liés au noyau*

Seuls les dérivés I, II et III peuvent présenter ce type de vibrations.

1. *Vibrations de valence* $\nu_{(CH)}$. Nous avons tenté d'identifier les bandes produites par ces vibrations en vertu des valeurs données pour les thiazo-

---

[2] J. Goerdeler, J. Ohm et O. Tegtmeyer, *Chem. Ber.*, **89**, 1534 (1956).

[3] A. R. Katritzky, « Physical Methods in Heterocyclic Chemistry », vol. 2, Academic Press, New York — Londres, 1963, p. 232 et 237.

*Tableau 2*

**Fréquences liées au noyau thiadiazolique**

| Composé | Vibrations de valence des atomes d'H liés au noyau ν(CH) | Vibrations de valence du noyau (1560–1300 cm⁻¹) | | | Vibrations de déformation des atomes d'hydrogène liés au noyau | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | dans le plan 1300–1000 cm⁻¹ δ(CH) | | hors du plan 1000 cm⁻¹ γ(CH) |
| Ia | 3 062 ti | 1 448 m | 1336 ti | 1 195–68ti | 1 055 m | 915 m | 775 m* |
| IIa | 3 097–68 m | 1 445 f | 1 347–33 ti | 1 177 i | 1 055–50 m | 905 f | 780 f |
| III | 3 110 i | 1 442 f | 1 335 ti | 1 192 tf | 1 078 f | | ? |
| | | | | | 1 045 f | 905 i | |
| IV | — | 1 448 m | 1 346 ti | 1 196–83 i | — | — | — |
| V | — | 1 445 m | 1 356–35 ti | 1 195–87 i | — | — | — |
| VI | — | 1 440*m | 1 334 i | — | — | — | — |
| VII | — | 1 450 m | 1 352 i | 1 195 ti | — | — | — |
| VIII | — | 1 444 m | 1 347 fi | 1 188–75 m | — | — | — |
| IX | — | 1 425*i | 1 352 i | — | — | — | — |
| X | — | 1 440 i | 1 338 fi | 1 171 i | — | — | — |
| XI | — | 1 450*i | 1 330 fi | — | — | — | — |
| XII | — | 1 450 m | 1 335 fi | 1 185–72 i | — | — | — |
| XIII | — | 1 452 i | 1 329 fi | 1 172 i | — | — | — |
| XIV | — | 1 435 m | 1 325 fi | 1 160 f | — | — | — |

* inflexion

Explication des symboles : ti = très intense ; i = intense ; m = moyenne ; f = faible ; tf = très faible.

les [4]. Ainsi, pour les thiazoles substitués en 2,4 on attribue à cette vibration la bande de 3067 cm⁻¹.

Pour les thiadiazoles I, II et III nous avons trouvé des valeurs comprises entre 3060—3100 cm⁻¹.

2. *Vibrations de déformation plane* $\delta_{(CH)}$. Pour le thiadiazole-1, 3, 4, Katritzky [3] indique les bandes de 1100 et de 1040 cm⁻¹, fortes toutes les deux.

Les dérivés thiadiazoliques I, II et III révèlent une seule bande d'absorption de ce type, que nous avons identifiée tout près de la valeur 1040 cm⁻¹.

3. *Vibrations de déformation hors du plan* $\gamma_{(CH)}$. Nous avons trouvé dans le spectre de nos composés (I—III) deux bandes, celle de 905 à 915 cm⁻¹ et celle de 775 à 780 cm⁻¹ qui pourraient — l'une ou l'autre — être dues à cette vibration.

Il convient de mentionner que Katritzky [3] indique quatre valeurs (950, 890, 850 et 750 cm⁻¹) — toutes les quatre probables au même titre — pour les bandes générées par la vibration $\gamma_{(CH)}$ dans le spectre du thiadiazole simple.

## III. *Vibrations des substituants*

Sheinker et ses coll.[5] ont étudié les spectres en IR et en UV d'un grand nombre d'amides hétérocycliques. Ils ont conclu qu'en fonction de la capacité acidifiante du radical acide greffé sur l'azote aminique, les amides correspondantes peuvent avoir une structure aminique ou iminique, ou bien elles peuvent être des mélanges de ces deux formes.

---

[4] J. Chouteau, G. Davidovici, J. Metzger, M. Azaro et M. Poite, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1794.

[5] N. Sheinker et collab, *Zhur. fiz. Khim*, **33**, 2096 (1959).

A l'état cristallin, les acétamides et les benzamides hétérocycliques étudiées par ces auteurs possèdent, toutes, la bande d'absorption du groupement carbonyle de l'amide, entre 1660 et 1680 $cm^{-1}$ (bande *amide I*). On retrouve cette bande dans les spectres en infrarouge des monochloracétyl- et de dichloracétylamines. Il convient de noter que dans ce cas, le maximum d'absorption est déplacé vers des fréquences plus hautes (1690–1720 $cm^{-1}$), sans doute à cause de l'effet inductif dû aux atomes de chlore.

Il n'en est pas de même pour les dérivés trichloracétylés dont le spectre en infrarouge révèle la bande du carbonyle à 1616–1640 $cm^{-1}$, ce qui prouve la conjugaison de ce groupement avec la liaison double $C = N$.

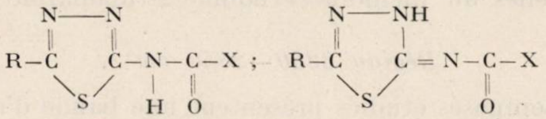
En plein accord avec ces résultats, nous avons trouvé dans le spectre en infrarouge des monochlor- et des dichloracétyl-amines thiadiazoliques une bande due à l'absorption du carbonyle, à 1703–1730 $cm^{-1}$ (tabl. 3), ce qui confirme la structure aminique de ces composés (forme a).

*Tableau*

**Absorptions dues**

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 175 m | 3 170 f | 3 180 f<br>3 128 m | 3 182 f | 3 175 f | 3 140 ti | 3 195 f | 3 200 f |
| — | — | — | 2 990 m | 2 970 i | 2 950 f | 2 985 m | 2 985–78 i |
| 2 960 i | — | — | 2 940 m | ? | — | 2 940 m | 2 940 m |
| 2 860 m | — | — | 2 840–30m | 2 840–30m | — | 2 830 m | 2 830 f |
| 1 716 ti | 1 710 ti | 1 704 i | 1703 ti | 1 712 ti | — | 1 704 ti | 1 708 ti |
| — | — | 1 635 ti | — | — | 1 622 ti | — | — |
| 1 572 ti | 1 578 ti | 1 550 ti | 1 582 ti | 1 584 ti | — | 1 590 ti | 1 588 ti |
| 1 402 i | — | — | 1 448 m | 1 445 m | — | 1 460 f | 1 455 m |
| — | — | 1 386 i | — | — | 1 404 ti | — | — |
| — | — | — | 1 380 f | 1 380 m | 1 380 m | 1 382 f | 1 376 f |
| — | — | 1 315 ti | — | — | 1 316 i | — | — |
| 1 267 m<br>1 238 m | 1 255 tf<br>1 232–23 f | 1 252 tf | 1 298 i<br>1 250 m | 1 295 f<br>1 240 f | — | 1 302 i<br>1 250 f | 1 293 f<br>1 265 f |
| — | — | 852 ti | — | — | 848 ti | — | — |
| 790 m | 798 tf | 810 i | 788 m | 772 f | — | 782 m | 765 tf |
| 718 i | 734 m | 743 m | 708 i | 731 i | 754 ti | 710 i | 730 ti |
| 694 m | 695 m | 696 m | 695 m | 694 m | — | 690 m | 695 m |
| 604 f | 600 f | 590 f | ? | 597 f | — | 625 tf | 605 tf |

L'effet inductif exercé par un seul atome ou même par deux atomes de chlore est insuffisant pour stabiliser la forme iminique tautomère (forme b).



a. b. X = $CH_2Cl$ ; $CHCl_2$ ; $CCl_3$

Dans les spectres en infrarouge de certains trichloracétyl-amino-thiadiazoles (VI, IX, XI), on trouve une seule bande, celle de 1615 à 1625 $cm^{-1}$, ce qui semble bien prouver une structure iminique (forme b).

Dans le cas des dérivés III et XIV, les deux formes coexistent. Les spectres en infrarouge de ces composés présentent deux bandes d'absorption pour le carbonyle : celle de 1704 à 1708 $cm^{-1}$ (forme a) et celle de 1635 à 1653 $cm^{-1}$ (forme b). Il faut mentionner aussi les bandes de 1385 à 1395, 1314 à 1315, 852 à 858 $cm^{-1}$ qui ont été aussi observées [5] dans le spectre du méthyl-3-trichloracétylamino-2-thiadiazole-1,3,4, substance à structure iminique.

3

**aux substituants**

| IX | X | XI | XII | XIII | XIV | Attrib. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 140 i | 3 200 f | 3 130 i | 3 180 f | 3 200 f | 3 140 m | $\nu$(NH) |
| 2 985 i | — | — | — | — | — | $\nu_{as}(CH_3)$ |
| 2 940 m | — | — | 2 950 m | 2 930 f | 2 920 f | $\nu_{as}(CH_2)$ ; $\nu_s(CH_3)$ |
| — | — | — | 2 850 m | 2 850 m | 2 860 m | $\nu_s(CH_2)$ |
| — | 1 720 ti | — | 1 708 fi | 1 730 ti | 1 708 i | $\nu(C=O)$, Amide I |
| 1 614 ti | — | 1 625 ti | — | — | 1 652 i | |
| — | 1 588 ti | — | 1 575 fi | 1 588 ti | 1 560 i | $\delta(NH)+\nu(CN)$ Amide II |
| — | — | — | 1 425 m | 1 430 m | 1 425 m | $\delta_{as}(CH_3)$ ; $\delta(CH_2)$ |
| 1 403 ti | — | 1 402 ti | — | — | 1 395 i | |
| 1 382 i | — | — | — | — | — | $\delta_s(CH_3)$ |
| 1 317 ti | — | 1 317 ti | — | — | 1 314 | |
| —<br>— | 1 284 m<br>1 268 f | — | 1 295 m<br>1 220 m | 1 265 f<br>1 227 i | 1 260 m<br>1 234 m | $\delta(NH)+\nu(CN)$ ; Amide III |
| 847 ti | — | 848 ti | — | — | 858 i | |
| — | 768 ti | — | 795 m | 767 i | 776 f | $\delta(O=C=N)$ ; Amide IV |
| 748 ti | 730 i | 750 ti | 712 i | 731 ti | 745 i | $\nu(C-Cl)$ |
| — | 696 i | — | 700 fi | 695 m | 700 i | Amide V ; |
| — | 605 f | — | 635 f | 600 i | 610 f | Amide VI ; |

D'autre part, les dérivés III et XIV présentent des bandes d'absorption à 1550—1560, 1252—1260, 810, 896, 700, 590—610 $cm^{-1}$ tout à fait semblables à celles du dichloracétylamino-2-thiadiazole (forme a).

### *Région 3250—2850 $cm^{-1}$.*

Tous les composés étudiés présentent une bande d'absorption entre 3175—3200 $cm^{-1}$ (I, II, IV, V, VII, VIII, X, XII) et respectivement entre 3130—3140 $cm^{-1}$ (III, VI, IX, XI, XIV).

Dans le premier cas, la bande est due à la vibration de valence $\nu_{(NH)}$ du groupement —NH—CO ; dans le second, la bande d'absorption (plus intense) est due à la vibration de valence $\nu_{(NH)}$ appartenant à la structure N—N—H.

Le caractère de bande large et le déplacement vers des fréquences plus basses, qu'on observe dans tous les spectres, peuvent être expliqués par l'existence des associations intermoléculaires N—H...O[6].

Les trois bandes qui apparaissent entre 2850 et 3000 $cm^{-1}$ peuvent être attribuées aux vibrations de valence des groupements méthyle et méthylène. Ainsi, il est fort probable que la bande de 2950 à 2990 $cm^{-1}$ appartient à la vibration de valence antisymétrique du groupement $CH_3$, la bande de 2920 à 2940 $cm^{-1}$ aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des groupements $CH_2$ et respectivement $CH_3$, et la bande de 2840 à 2860 $cm^{-1}$ à la vibration symétrique du groupement $CH_2$.

### *Région 1700—600 $cm^{-1}$.*

1. *Les bandes « amide ».* Pour tous les composés possédant une structure amidique (forme a), nous avons trouvé les bandes *amide* en accord avec les données de la littérature[6,7,8] (tabl. 3).

2. *Vibrations de déformation des groupements alcoyls.* L'existence simultanée des groupements qui déterminent des absorptions dans la même région spectrale (par exemple : la vibration de déformation antisymétrique du groupement $CH_3$ et la vibration de déformation — cisaillement du groupement $CH_2$ sont superposées) rend difficile l'attribution individuelle de ces bandes.

Ainsi, dans l'intervalle de 1445 à 1460 $cm^{-1}$ on trouve les bandes appartenant à ces modes de vibrations des groupements $CH_3$ et $CH_2$.

Les composés, IV, V, VI, VII, VIII, IX révèlent une bande près de la valeur 1380 $cm^{-1}$, qui n'apparaît pas dans les autres spectres. Cette bande appartient à la vibration de déformation symétrique du groupement méthyle [9].

---

[6] R. E. Richards et S. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1248.

[7] L. J. Bellamy, « The Infrared Spectra of Complex Molecules », Methuen and Co., Londres, 1960, p. 203—230.

[8] T. Miyazawa, T. Shimanouchi et San-Ichiro Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **24**, 408 (1956).

[9] K. Nakanishi, « Infrared Absorbtion Spectroscopy — Practical », Holden — Day Inc., San Francisco and Nankodo Comp., Ldt. Tokyo, 1962, p. 20.

### *Bandes du noyau benzénique*

Les thiadiazoles X, XI, XII, XIII et XIV, dont la molécule renferme les groupements phényle et benzyle, présentent les absorptions caractéristiques du noyau-benzénique substitué (tabl. 4).

*Tableau 4*

**Bandes d'absorption du noyau benzénique**

| X | XI | XII | XIII | XIV | Attrib. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 060 f | 3 030 m | 3 020 m | 3 055 m<br>3 030 m | 3 030 m | ν(CH) |
| 1 110 f | 1 130 m | 1 125 f | 1 130 m | 1 130 f | δ(CH) |
| 1 076 f | 1 070 f | 1 070 f | 1 076 f | 1 080 f | |
| 1 000 f | 1 000 f | 1 000 tf | 1 000 tf | | |
| 768 i | 761 i | 755 m | 767 i | 750 m | γ(CH) |

Ainsi, la bande de 3030 à 3060 cm$^{-1}$ appartient à la vibration de valence $\nu_{(CH)}$.

Nous considérons les bandes faibles de 1120 à 1130, de 1070 à 1080 et de 1000 cm$^{-1}$ comme étant dues aux vibrations de déformation plane $\delta_{(CH)}$ pour le benzène monosubstitué [10].

Enfin, il convient de signaler la bande relativement intense de 750 à 770 cm$^{-1}$, que nous attribuons à la vibration de déformation hors du plan $\gamma_{(CH)}$ des 5 atomes d'hydrogène liés au noyau.

### *Bandes du groupement chloracétyle*

Ces bandes apparaissent régulièrement dans l'intervalle de 710 à 750 cm$^{-1}$. La fréquence d'absorption de la vibration de valence C—Cl croît avec le nombre d'atomes de chlore (tabl. 3).

---

[10] A. R. Katritzky, *Quart. Rev.*, 4, 353 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 569–572 (1968)

# L'UTILISATION DES MEMBRANES POUR L'INDICATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE. IV

## SUR L'ÉLECTRODE – MEMBRANE DE PAPIER-PARCHEMIN IMPRÉGNÉE DE $Ba_3(AsO_4)_2$ ET SON UTILISATION DANS DES TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES ACIDO-BASIQUES

C. LITEANU, MARIA MIOȘCU et I. POPESCU

**Chaire de Chimie analytique de l'Université « Babeș-Bolyai », Cluj, str. Arany János, 11**

*Reçu le 7 août 1967*

L'ouvrage présente une nouvelle membrane obtenue par imprégnation du papier-parchemin avec du $Ba_3(AsO_4)_2$. On a poursuivi la formation avec le temps de la membrane en établissant aussi la forme de la courbe $E = f(t) = t/(a + bt)$. La membrane a été utilisée comme électrode indicatrice dans les titrages acido-basiques suivants : $H_3AsO_4$ 0,1 M, le mélange de $Na_2HAsO_4$ 0,1 M et $H_2SO_4$ 0,05 M, par NaOH 0,1 M ; $N_2HAsO_4$ 0,1 M et le mélange de NaOH 0,1 M et $Na_2HAsO_4$ 0,1 M, par $H_2SO_4$ 0,05 M.

Dans nos ouvrages antérieurs, [1-3] nous avons obtenu une série de membranes en papier-parchemin imprégnées de précipités des cations alcalino-terreux.

Pareillement, nous avons préparé aussi la membrane de $Ba_3(AsO_4)_2$ en mettant en contact le papier-parchemin, simultanément d'un côté avec du $Ba(OH)_2$ 0,05 N et de l'autre côté avec du $H_3AsO_4$ 0,05 N. Dès que le support entre en contact avec les deux solutions, la membrane présente déjà un certain potentiel. Celui-ci peut être évalué en déterminant la force électromotrice de la chaîne : (+) électrode de calomel / solution interne – membrane – solution externe / électrode de calomel (–).

L'augmentation du potentiel avec le temps a été enregistrée par un polarographe enregistreur du type Radelkis OH 102 (fig. 1). En quelques minutes le potentiel atteint presque 80% de la valeur du potentiel maximum, après quoi il continue à croître lentement, pour devenir après environ 24 heures pratiquement constant. La valeur maximale du potentiel (environ 550 mV) se maintient pendant longtemps constante.

En admettant que le potentiel $E(y)$ dépend de $t(x)$, selon une relation de la forme suivante

$$y = x/(a + bx) \tag{1}$$

---

[1] C. Liteanu et M. Mioșcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 903 (1965).

[2] C. Liteanu et M. Mioșcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 863 (1966).

[3] C. Liteanu et M. Mioșcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 209 (1968).

par linéarisation, nous obtiendrons la relation suivante

$$1/E = b + a/t \tag{2}$$

Donc entre $1/E$ et $1/t$ existe une dépendance linéaire mise en évidence aussi par la représentation graphique (fig. 2).

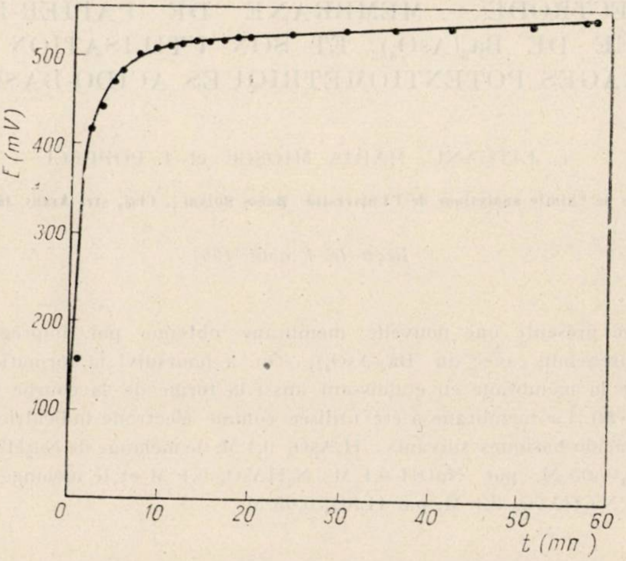


Fig. 1. — Courbe d'augmentation du potentiel avec le temps.

Les coefficients de la droite obtenue sont calculés par les formules connues de la statistique de la ligne droite [4] ou par voie graphique.

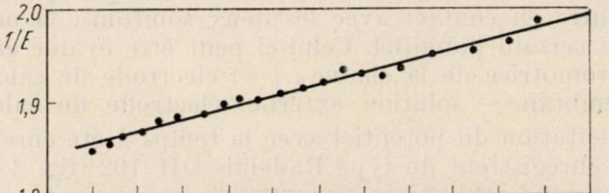


Fig. 2. — Dépendance linéaire entre $1/E$ et $1/t$.

On voit aisément que pour $t = \infty$, $E = 1/b$. Le procédé de linéarisation de la courbe $E = f(t) = t/(a + bt)$ permet donc le calcul du potentiel d'équilibre $E_\infty$. Dans le cas de la membrane, dont la formation a été décrite plus haut, on obtient (par calcul) $b=1{,}84\cdot10^{-3}$, $1/b=E_\infty=$ $=543$ mV, valeur assez concordante avec la valeur mesurée de 550 mV (pour $t=24$ heures).

---

[4] B. B. Nalimov, « Primenenie matematicheskoi statistiki pri analize vechestva », Gosudarstvenoe izdatelistvo fizico-matematicheskoi literatury, Moscou, 1960, p. 261.

La haute valeur du potentiel de la membrane nous a poussé à essayer l'utilisation de la membrane de $Ba_3(AsO_4)_2$ comme électrode indicatrice dans des titrages acido-basiques, étant connu le fait que pour ce type de membrane, le potentiel est déterminé par la différence des pH des solutions interne et externe :

On a exécuté les titrages suivants :

1. *Le titrage du* $H_3AsO_4$ *0,1 M, par NaOH 0,1 M*

Le titrage découle en très bonnes conditions ; on enregistre deux sauts de potentiel, le premier correspondant à la neutralisation dans la première étape de dissociation, le deuxième un peu moins net, correspondant à la neutralisation dans la deuxième étape. Nous n'avons pas pu surprendre la neutralisation dans la troisième étape parce que le potentiel est tombé à des valeurs trop faibles. Les résultats ont été reproductibles.

Après titrage, la membrane lavée et introduite dans une solution de $H_3AsO_4$ se régénère et en peu de temps elle atteint le potentiel initial, étant apte pour un nouveau titrage.

2. *Le titrage du mélange de* $H_2SO_4$ *0,05 M et* $Na_2HAsO_4$ *0,1 M*

Il y a deux sauts de potentiel ; le premier correspond au titrage de l'excès d'acide sulfurique et de l'acide arsénique en première étape et le deuxième au titrage de l'acide arsénique dans la deuxiéme étape.

3. *Le titrage du* $Na_2HAsO_4$ *0,1 M, par* $H_2SO_4$ *0,05 M*

A l'introduction dans la solution à titrer de la membrane son potentiel baisse brusquement. Après stabilisation, on commence le titrage qui découle en bonnes conditions. Le potentiel augmente peu à peu, en enregistrant un saut brusque correspondant à la transformation du $Na_2HAsO_4$ en $NaH_2AsO_4$.

4. *Le titrage du mélange de NaOH 0,1 M et* $Na_2HAsO_4$ *0,1 M, par* $H_2SO_4$ *0,05 M*

En introduisant l'électrode—membrane dans ce mélange, son potentiel baisse presque à zéro : à mesure qu'on y ajoute du $H_2SO_4$, le potentiel augmente peu à peu, en enregistrant un premier saut correspondant au titrage simultane du NaOH en excès et du $Na_3AsO_4$ à $Na_2HAsO_4$ ; le deuxième saut correspond au titrage du $Na_2HAsO_4$ à $NaH_2AsO_4$.

## RÉSULTATS

Les données obtenues au cours des titrages sont comprises au tableau 1 et représentées graphiquement sur les figures 3 et 4.

Le volume d'inflexion $V_i'$, consigné à la colonne 3, est calculé selon la méthode d'interpolation de Hahn-Weiller.[5] Pour caractériser les courbes de titrage dans leur ensemble, on a employé la méthode statistique de Liteanu et Cörmös.[6,7] Les valeurs du volume d'inflexion $V_i$ obtenues selon cette méthode sont reportées à la 4$^e$ colonne. On a calculé ensuite le coefficient réel d'asymétrie $u$, ainsi que les valeurs du volume d'équivalence $V_e$, en utilisant pour celui-ci la formule suivante :

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|(u-1)}{2A_1'} \tag{3}$$

---

[5] H. F. Hahn et G. Weiller, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).

[6] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 25 (1960).

[7] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

*Tableau 1*

**Résultats des titrages potentiométriques avec la membrane de papier-parchemin-$Ba_3/AsO_4/_2$**

| Nº | Le titrage | $V_i'$ ml | $V_i$ ml | $u$ | $y_i$ | $V_e - V_i$ ml |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | $H_3AsO_4$ 0,1 M + NaOH 0,1 M | 20,863<br>41,845 | 20,596<br>41,818 | 1,43<br>0,62 | 43,27<br>91,97 | +0,022<br>−0,071 |
| 2 | ($H_2SO_4$ 0,05 M + $Na_2HAsO_4$ 0,1 M) + + NaOH 0,1 M | 9,199<br>18,750 | 9,544<br>19,419 | 0,43<br>0,32 | −15,60<br>177,44 | −0,008<br>−0,191 |
| 3 | $Na_2HAsO_4$ 0,1 M + $H_2SO_4$ 0,05 M | 23,788 | 23,635 | 0,44 | −145,79 | −0,099 |
| 4 | (NaOH 0,1 M + $Na_2HAsO_4$ 0,1 M) + + $H_2SO_4$ 0,05 M | 19,852<br>30,824 | 19,897<br>30,994 | 0,88<br>1,31 | 179,14<br>−157,74 | −0,054<br>+0,036 |

$y_i$ étant l'ordonnée du point d'intersection des deux droites obtenues après la linéarisation de la courbe logarithmique. Ses valeurs calculées à l'aide de la formule :

$$y_i = A_0 + A_1 V_i \tag{4}$$

sont consignées à la colonne 6. Les valeurs de la différence $V_e - V_i$ figurent dans la colonne 7.

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'électrode — membrane de $Ba_3(AsO_4)_2$ peut être utilisée avec succès dans les titrages mentionnés.

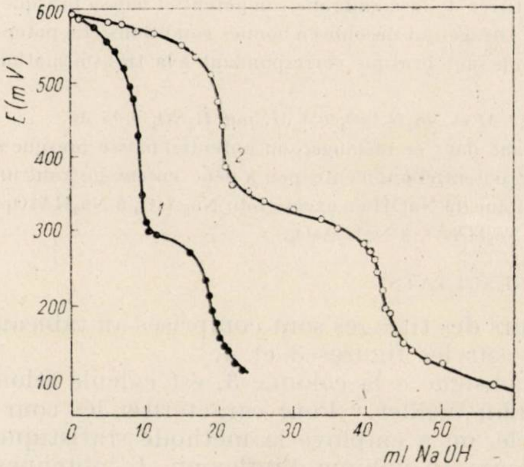


Fig. 3. — Courbes de titrage des acides : *1*, $H_3AsO_4$ 0,1 M + NaOH 0,1 M; *2*, ($H_2SO_4$ 0,05 M + + $Na_2HAsO_4$ 0,1 M) + NaOH 0,1 M.

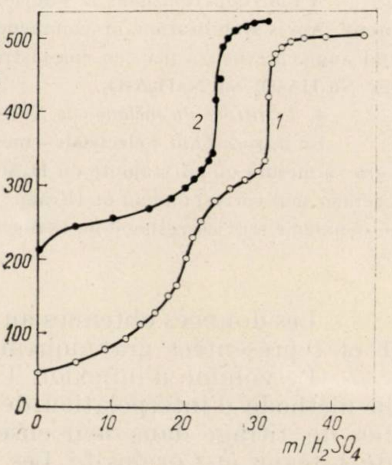


Fig. 4. — Courbes de titrage des bases : *1*, $Na_2$ $HAsO_4$ 0,1 M + $H_2SO_4$ 0,05 M; *2*, (NaOH 0,1 M + $Na_2HAsO_4$ 0,1 M) + $H_2SO_4$ 0,05 M.

On a essayé aussi d'autres types de titrages : HCl, $HClO_3$ et $CH_3COOH$ 0,1 M par du NaOH 0,1 M, mais sans résultats satisfaisants. L'échec en est dû probablement aussi bien à la solubilisation du précipité de $Ba_3(AsO_4)_2$ dans ces solutions, qu'à la perméabilité de la membrane pour ces ions.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 573–579 (1968)

# DÉTERMINATION CINÉTIQUE DU COBALT

GR. POPA et D. COSTACHE

Chaire de Chimie analytique de l'Université de Bucarest, Splaiul Independenţei, 89

*Reçu le 20 octobre 1967*

Dans le présent ouvrage on étudie la détermination des traces de cobalt qui catalysent la réaction d'oxydation du Bordeaux S par l'eau oxygénée en milieu alcalin. On a mesuré la variation avec le temps de la densité optique pour $\lambda = 496$ mμ et on a construit le graphique d'étalonnage. On a calculé les constantes de vitesse des réactions avec différentes quantités de catalyseur. On a procédé à des déterminations en présence d'autres ions. La méthode peut être appliquée à l'intervalle de concentration de $3{,}1.10^{-9}$ gCo/ml — $15{,}5.10^{-9}$ Co/ml.

La méthode cinétique récemment incluse dans l'arsénal de l'analyse chimique prend une importance de plus en plus grande ; un nombre croissant de travaux de ce genre fait son apparition, dû autant à la sélectivité des méthodes que, et surtout, à leur extrême sensibilité.

Dans le cas du cobalt, on connaît de nombreuses déterminations cinétiques dans la littérature, [1-11] mais toutes employant la même classe de réactifs, des composés organiques qui possèdent deux groupes oxydryle en position *ortho*, et qui ont démontré posséder une action sélective dans leur action d'oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin, la réaction étant catalysée par l'ion cobalt.

Dans le présent ouvrage on donne un nouveau type de réactif non inclus dans la classe susmentionnée et étendant considérablement le domaine des méthodes cinétiques d'analyse du cobalt vers des réactifs ayant une toute autre structure que celle employée jusqu'à présent.

[1] J. Bognar et O. Jellinek, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **29**, 121 (1961).

[2] J. Bognar et O. Jellinek, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **29**, 131, 139, 319 (1961).

[3] N. Babko et Lukovskaia, *Ukrain. khim. Zhur.*, **28**, 968 (1962).

[4] J. Bognar et S. Sarosi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **29**, 4, 383, 395 (1961).

[5] N. B. Parhomenko, G. A. Prik et K. B. Iatsiminski, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 599 (1961).

[6] E. Schulek et J. Laslovski, *Mikrochim. Acta*, **1**, 41 (1960).

[7] J. Bognar, *Magyar Kém. Folyóirat*, **59**, 24 (1953).

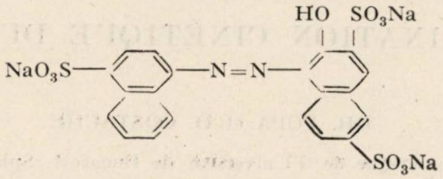
[8] V. M. Peshcova, J. F. Dolmanova et N. M. Tchemenova, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 1228 (1963).

[9] J. Bognar, *Mikrochim. Acta*, **4**, 801 (1963).

[10] Gr. Popa et D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **8**, 963 (1967).

[11] Gr. Popa et D. Costache, *Anal. Şti. Univ. Bucureşti*, **1** (1967).

Le réactif proposé est connu sous la dénomination de Bordeaux-S, un produit de la maison « Microme », ayant la formule chimique :



et qui en milieu alcalin est oxydé par l'eau oxygénée, donnant des produits de réaction incolores.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Réactifs.* La solution de réactifs a été préparée par dissolution du réactif dans l'eau, en obtenant une concentration de 0,0271 g %.

L'eau oxygénée ayant une concentration de 3,086 % a été vérifiée d'heure en heure, en titrant avec du $KMnO_4$ en milieu acide.

Pour la solution de cobalt on a dissous 0,0776 g de cobalt métallique spectralement pur en $H_2SO_4$ dil. dont on a préparé ensuite une solution de travail ayant une concentration de $3{,}88.10^{-7}$ g Co/ml.

Le milieu alcalin de réaction a été assuré par une solution tampon préparée par la dissolution de 0,5 g acide borique Sörensen en 100 ml de NaOH 0,25 N.

### *Appareillage*

On a travaillé avec un spectrophotomètre horizontal Puefrich-Zeiss Jena. Le pH des solutions a été déterminé avec un pH-mètre de la marque M. V. 11 Clamann u. Gragnert.

La longueur d'onde employée a été $\lambda = 496$ m$\mu$.

### *Mode de travail*

On prépare un mélange de solution de réactif et de solution tampon en proportion de 3 parties de réactif pour 5 parties de tampon, dont on prend ensuite 10 ml qu'on fait passer dans un ballon de 25 ml, par-dessus lequel on met 2 ml de solution d'eau oxygénée et des quantités variables de solution de cobalt.

On remplit jusqu'à la marque avec de l'eau bidistillée.

Après avoir agité on met en marche le chronomètre, on passe le contenu du ballon dans une cuve et on lit la densité optique à chaque minute.

Dans l'autre cuve on met de l'eau, parce que la solution initialement colorée devient incolore avec le temps.

En vue d'établir des conditions optimales de réaction on a étudié l'influence de la concentration de l'eau oxygénée et du pH.

Les résultats sont donnés sur la figure 1.

On observe que la vitesse de réaction croît en même temps que l'acroissement de la concentration de l'eau oxygénée, jusqu'à une certaine valeur, à partir de laquelle, quelle que soit l'augmentation de la concentration de $H_2O_2$, la vitesse reste la même, ou tend même à décroître. Cela est dû au fait que l'eau distillée est stabilisée avec de l'acide phosphorique et que la continuation de la croissance de la concentration d'eau distillée amène la diminution du pH du milieu.

L'influence du pH est présentée sur la figure 2.

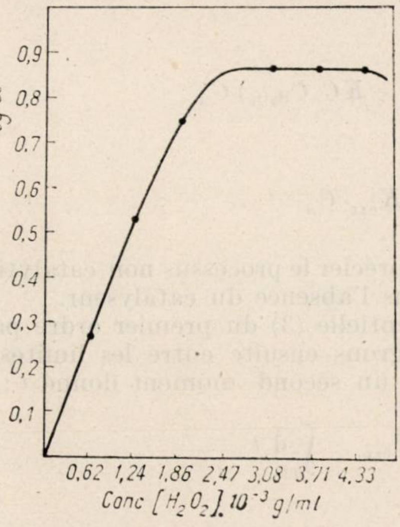


Fig. 1. — Influence de la concentration de $H_2O_2$ sur la vitesse de réaction.

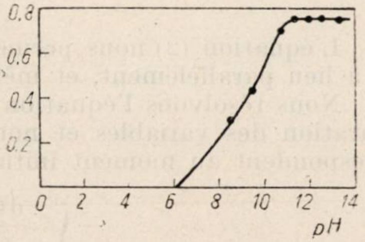


Fig. 2. — Influence du pH du milieu sur la vitesse de réaction.

Conformément à ces données, la vitesse de réaction a une valeur maximale dans l'intervalle pH = 11,5—13.

Les concentrations des substances en cuve sont les suivantes :

| | |
|---|---|
| Bordeaux S | — $4{,}06.10^{-5}$ g/ml ; |
| $H_2O_2$ | $2{,}47.10^{-3}$ g/ml ; |
| cobalt | $31.10^{-10}$ g/ml — $155.10^{-10}$ g/ml. |

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le processus de cristallisation, l'expression de la vitesse de réaction est donnée par la somme de deux termes : l'un de ces termes caractérise la marche du processus catalytique, le second la contribution du catalyseur.

Quand l'ordre de la réaction catalysée est le même que celui de la réaction non catalysée, on peut écrire l'expression de la vitesse de réaction :

$$-\frac{dC_A}{dt} = (K + K_c C_c)\, C_A \qquad (1)$$

L'aspect qualitatif de la contribution du catalyseur est exprimé par la constante de vitesse $K_c$ du processus catalysé, et l'aspect quantitatif est donné par le facteur $C_c$ qui exprime la concentration du catalyseur dans le cas des réactions ayant lieu dans un milieu homogène.

La concentration du catalyseur étant une grandeur constante peut être incluse près de la constante de vitesse $K_c$ dans une autre constante $K_{\text{exp}}$, déterminée à l'aide des données expérimentales.

D'autre part, grâce aux conditions de travail que nous avons choisies, la concentration de l'eau oxygénée se trouve vis-à-vis de la concentration du réactif dans un rapport qui nous permet de la considérer comme pratiquement constante.

Donc, au lieu de l'expression :

$$-\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}t} = (K\,C_{\mathrm{H_2O_2}} + KC_c\,C_{\mathrm{H_2O_2}})\,C_A \qquad (2)$$

on obtient :

$$-\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}t} = K_{\mathrm{exp.}}\,C_A \qquad (3)$$

L'équation (2) nous permet d'apprécier le processus non catalytique, qui a lieu parallèlement, et même dans l'absence du catalyseur.

Nous résolvons l'équation différentielle (3) du premier ordre par la séparation des variables et nous intégrons ensuite entre les limites qui correspondent au moment initial et à un second moment donné $t$ :

$$-\int_{C0}^{C} \frac{\mathrm{d}C_A}{C_A} = K_{\mathrm{exp.}} \int_0^t \mathrm{d}\,t \qquad (4)$$

d'où il résulte que :

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A0}} = K_{\mathrm{exp.}}\,t \qquad (5)$$

$$\ln\,C_A = \ln C_{A0} - K_{\mathrm{exp.}}\,t \qquad (6)$$

La concentration du réactif est liée à la densité optique par la réaction :

$$D = \varepsilon l C_A$$

$$D_0 = \varepsilon_0\,l\,C_{A0}$$

dans laquelle :

$D_0$ = la densité optique de la solution au moment initial ;
$D$ = la densité optique de la solution à un moment donné ;
$\varepsilon$ et $l$ ont des significations connues.

Après le remplacement et les simplifications nécessaires on obtient :

$$\ln\,D = \ln\,D_0 - K_{\mathrm{exp.}}\,t \qquad (7)$$

Les données expérimentales sont comprises dans le tableau 1.

En représentant la valeur $\ln D = f(t)$ sur la figure 3 on obtient des droites.

En mesurant les tangentes des angles formées par ces lignes avec l'abscisse, nous remarquons qu'elles sont proportionnelles à la concentration du cobalt

$$-\,\mathrm{tg}\,\alpha = K_{\mathrm{exp}}\,C_c - \mathrm{tg}\alpha_0 \qquad (8)$$

où

tg $\alpha_0$ représente la valeur de la tangente dans le cas de la tangente non catalytique.

*Tableau 1*

**Variation de la densité optique des solutions ayant un contenu variable de catalyseur**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentration du cobalt | mn | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | D | 0,91 | 0,81 | 0,75$^5$ | 0,68$^5$ | 0,62 | 0,56 | 0,51 |
| | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| | | 0,46 | 0,41 | 0,38 | 0,34 | 0,31 | 0,28 | |
| Cobalt $3{,}1.10^{-9}$ g/ml | mn | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | 0,87 | 0,78 | 0,70 | 0,63 | 0,56 | 0,50 | 0,41 |
| | D | 9 | 10 | 11 | 12 | | | |
| | | 0,40 | 0,36 | 0,32 | 0,29 | | | |
| Cobalt g/ml $7{,}75.10^{-9}$ | mn | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | | 0,93 | 0,85 | 0,75 | 0,66 | 0,57 | 0,47 | 0,42 |
| | D | 8 | 9 | 10 | 11 | | | |
| | | 0,37 | 0,32 | 0,28 | 0,25 | | | |
| Cobalt $12{,}4-10^{-9}$ g/ml | mn | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | 0,81 | 0,69 | 0,59 | 0,50 | 0,42 | 0,36 | 0,30$^5$ |
| | D | 9 | 10 | | | | | |
| | | 0,25 | 0,21 | | | | | |
| Cobalt $15{,}5-10^{-9}$ g/ml | mn | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | | 0,87 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,46 | 0,39 | 0,33 |
| | D | 8 | 9 | 10 | | | | |
| | | 0,27 | 0,24 | 0,20 | | | | |

En représentant les valeurs de l'équation (8), on obtient la figure 4 qui constitue le graphique d'étalonnage.

Au cas de l'analyse d'un échantillon inconnu, on poursuit la variation de la densité optique, on représente l'équation ln $D = f(t)$ et on obtient une droite, on mesure l'angle que cette droite fait avec l'abcisse, on obtient la valeur de la tangente de cet angle, et ensuite à l'aide du graphique d'étalonnage on obtient la concentration du cobalt.

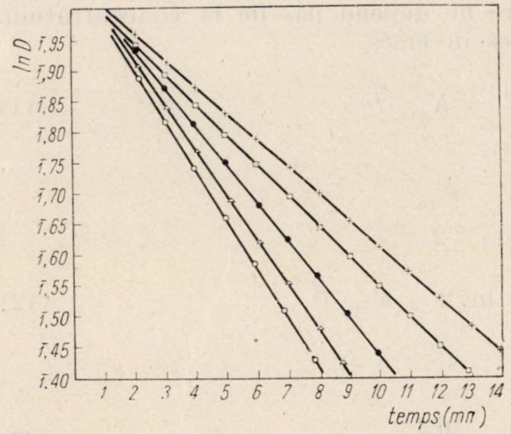


Fig. 3. — Représentation de ln $D$, en fonction du temps.

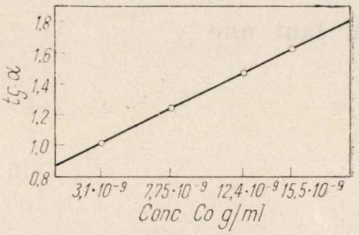


Fig. 4. — Représentation de la tangente ∡α, en fonction de la concentration du catalyseur.

En prenant comme base les mêmes données on a calculé la valeur de la constante de vitesse $K$.

Etant donné que la densité optique de la solution au moment initial ne peut être mesuré, nous avons essayé de l'éliminer, par des mesures effectuées à deux moments successifs :

$$\ln D_1 = \ln D_0 - K_{\text{exp}}\, t_1$$

$$\ln D_2 = \ln D_0 - K_{\text{exp}}\, t_2$$

En soustrayant la seconde équation de la première on obtient :

$$\ln D_1 - \ln D_2 = K_{\text{exp}}\, t_2 - K_{\text{exp}}\, t_1 = K_{\text{exp}}\, (t_2 - t_1) \tag{9}$$

c'est-à-dire

$$\frac{\log D_1\text{-}\log D_2}{t_2 - t_1} \cdot 2{,}303 = K_{\text{exp}} \tag{10}$$

Les valeurs de la constante de vitesse $K_{\text{exp}}$ sont données au tableau 2.

En continuant nous avons procédé à une opération de plus pour vérifier si la présente réaction se comporte en tant que réaction pseudo-monomoléculaire, en calculant la période de désintégration, qui dans le cas des réactions du premier ordre ne dépend pas de la concentration.

*Tableau 2*

**Valeurs de la constante de vitesse $K_{\text{exp}}$**

| Concentration du cobalt g/ml | Réaction non catalytique | $3{,}10 \cdot 10^{-9}$ | $7{,}75 \cdot 10.^{-9}$ | $12{,}41 \cdot 10^{-9}$ | $15{,}5 \cdot 10^{-9}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_{\text{exp}}$ mn$^{-1}$ | $9{,}66.10^{-2}$ | $10{,}99.10^{-2}$ | $13{,}13.10^{-2}$ | $15{,}48.10^{-2}$ | $16{,}78.10^{-2}$ |

Dans la relation (5) à termes inversés

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = K_{\text{exp}} \cdot t \tag{11}$$

il faut que

$$C_A = \frac{C_{A0}}{2}$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{\frac{C_{A0}}{2}} = \ln\ 2 = K_{\text{exp}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

c'est-à-dire :

$$t^{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_{\text{exp}}} \tag{13}$$

L'influence d'autres ions sur la vitesse de réaction démontre que celle-ci dérange les ions de vanadium et de titane s'ils sont en une concentration mille fois plus grande que ceux du cobalt.

N'interfèrent point :
$Na^+$, $K^+$, $Li^+$, $Sn^{2+}$, $Sn^{4+}$, $Ba^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{4+}$, $Sb^{3+}$, $Sb^{5+}$, $Mo^{6+}$, $Th^{4+}$, $Ln^{3+}$, $Ge^{4+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Cr^{6+}$, $Pd^{2+}$, $Ag^+$, $NH_4^+$ ; ainsi que : $I^-$, $Br^-$, $CH_3^--COO^-$, $NO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $SCN^-$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Par la présente méthode on peut déterminer le cobalt entre les concentrations de $3{,}1 . 10^{-9}$ et $15{,}5 . 10^{-9}$ g Co/ml, et cette détermination dure approximativement 10 minutes, en ne tenant pas compte du temps nécessaire pour établir le graphique d'étalonnage.

La réductibilité et la précision de la détermination sont données au tableau 3.

*Tableau 3*

**Reproductibilité et précision de la méthode**

| N° des det. | Cobalt prélevé en analyse g/ml | $\sphericalangle\alpha$ | Cobalt trouvé g/ml | Différence | Erreur % |
|---|---|---|---|---|---|
| | $3{,}1.10^{-9}$ | 45° | | | |
| 1 | | 46° | $3{,}4.10^{-9}$ | 0,3 | 9,7 |
| 2 | | 44° | $2{,}2.10^{-9}$ | 0,9 | 29 |
| 3 | | 45° | $3{,}1.10^{-9}$ | 0 | 0 |
| 4 | | 46° | $3{,}4.10^{-9}$ | 0,3 | 9,7 |
| | $7{,}75.10^{-9}$ | 51° | | | |
| 1 | | 52° | $8{,}6.10^{-9}$ | 0,85 | 10,9 |
| 2 | | 50° | $6{,}8.10^{-9}$ | 0,95 | 12,2 |
| 3 | | 53° | $9{,}1.10^{-9}$ | 1,35 | 17,4 |
| 4 | | 51° | $7{,}75.10^{-9}$ | 0 | 0 |
| | $12{,}4.10^{-9}$ | 56° | | | |
| 1 | | 55° | $11{,}4.10^{-9}$ | 1,0 | 8 |
| 2 | | 57° | $14{,}0.10^{-9}$ | 1,6 | 12,8 |
| 3 | | 58° | $15{,}1.10^{-9}$ | 2,7 | 21,7 |
| 4 | | 54° | $10{,}4.10^{-9}$ | 2,0 | 16,1 |
| | $15{,}5.10^{-9}$ | 58° | | | |
| 1 | | 57° | $13{,}6.10^{-9}$ | 1,9 | 12,2 |
| 2 | | 59° | $16{,}2.10^{-9}$ | 0,7 | 4,5 |
| 3 | | 58° | $15{,}5.10^{-9}$ | 0 | 0 |
| 4 | | 59° | $16{,}2.10^{-9}$ | 0,7 | 4,5 |

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 581 – 590 (1968)

# KINETICS AND MECHANISMS OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES. VII

130

## SOLVOLYSIS OF $[Cr(SCN)_4(ANILINE)_2]^-$ IN ETHANOL-WATER MIXTURES

J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI and I. GĂNESCU

Faculty of Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj, str. Arany János, 11

*Received September 4, 1967*

Measuring the concentration of the free thiocyanate ion and the nontransformed $[Cr(SCN)_4(aniline)_2]^-$ ion, the rate constants of the solvolysis process were calculated at several temperatures in various ethanol-water mixtures. The authors concluded that the solvolysis includes two parallel reactions, the substitution of thiocyanate ions and of aniline molecules respectively. The first stage of the solvolysis is the substitution of a single SCN. This reaction is of first order with regard to the complex ion, its activation energy is of 31.5 kcal/mole. This reaction is followed by the very fast substitution of the second SCN. The parallel aniline substitution reaction seems to be a third order one, first order with regard to the complex ion and second order with regard to the ethanol. Its activation energy is about 27 kcal/mole. The influence of the acidity was studied too.

The solvolysis of the complexes of the Reinecke salt type has not been thoroughly investigated. Adamson [1] made an extensive study on the hydrolysis $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$, but the analogous complex ions where $NH_3$ is substituted for different amines, remained almost unconsidered. Only in one paper, by Holba and Ševčik, [2] is mentioned an investigation about the kinetics of hydrolysis in the case of the ion $[Cr(SCN)_4(aniline)_2]^-$. These authors give no quantitative data concerning the kinetic parameters of the reaction. They mention only the independence of the hydrolysis rate of pH in the pH-range from 1 to 4.

In the present paper, we studied the hydrolysis of the same aniline derivative using as solvent ethanol-water mixtures of several compositions. As Adamson observed a constant ratio between the concentration of the eliberated thiocyanate ions and of the transformed complex ion, we intended to follow the kinetics of the process measuring the concentration of the free thiocyanate ions. A plot of the concentration of the free thiocyanate ions *versus* time gave curves as shown in figure 1.

---

[1] A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3183 (1958).

[2] V. Holba and P. Ševčik, *Chemické Zvesti*, **20**, 161 (1966).

As seen, the curve has no exponential shape and especially at lower temperatures cannot reflect a unitary process. We can assume that this reaction is more complicated than the hydrolysis of the Reinecke salt studied by Adamson. For this reason we measured also the concentration of the nontransformed complex ions in the following runs. A plot of lg $y/y_0$ *versus* $t$ (where $y$ is the actual, $y_0$ the initial concentration of the ion $[Cr(SCN)_4(aniline)_2]^-$) showed a linear variation, as seen in figure 2.

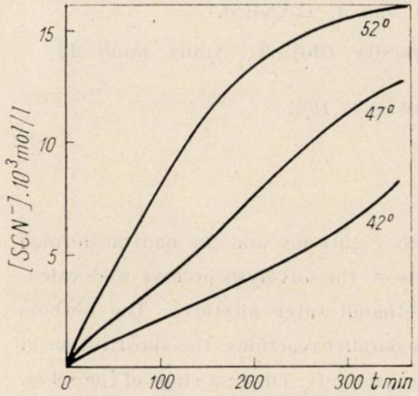


Fig. 1. — Variation of the free SCN⁻ concentration with time at different temperatures. Solvent : 6.7 % ethanol in water ; complex concentration 5.1 × 10⁻³ mole/l.

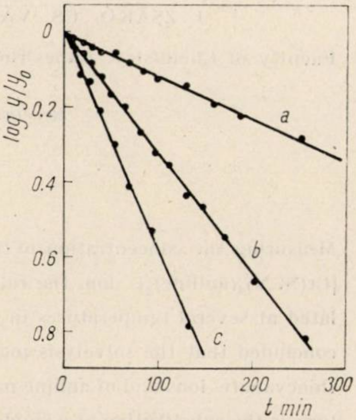


Fig. 2. — The plot of the logarithm of the ratio : nontransformed complex concentration ($y$) to initial complex concentration ($y_0$) *versus* time. *a*, 6.7 % ethanol, 42° ; *b*, 27.6 % ethanol, 42° ; *c*, 6.7 % ethanol, 52°.

The slope of the straight lines depends only on temperature and on the composition of the solvent and is independent of the initial concentration of the complex. This means that we have an apparently first order reaction and the corresponding rate constants can be calculated from the slope of the obtained straight lines.

We studied this process in ethanol-water mixtures containing 6.7 ; 13.6 ; 27.6 ; 42.5 and 95.5 % ethanol (in weight) at the following temperatures : 32, 42, 47 and 52°. The rate constants were calculated by means of the least square method. From these rate constants obtained for various temperatures were calculated the activation energies $E_a$ and the $PZ$ factors of Arrhenius' equation. To this purpose the Arrhenius' equation was linearized and $E_a$ and lg $PZ$ were obtained also by means of the least square method. Using the obtained $PZ$ values the standard activation entropies were calculated according to the known formula

$$S^{\ddagger} = 2.3\ R \lg \frac{PZh}{kT}.$$

The obtained kinetic data are presented in table 1. On the basis of these data it is clear, that the general picture is quite different from that observed by Adamson in the case of the ion $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$. In our case the rate constant increases strongly with the ethanol content of the solvent, while in Adamson's experiment the rate constant was very little affected by the variation of the solvent composition, being even smaller in pure ethanol than in water.

*Table 1*

**Kinetic data concerning the total reaction**

| Solvent ethanol % | Rate constant $k.10^3$ min$^{-1}$ | | | | | $E_a$ kcal/mol | lg $PZ$ | $S^{\ddagger}_{298}$ Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 32° | 42° | 44.4° | 47° | 52° | | | |
| 6.7 | — | 2.74 | — | 5.80 | 12.8 | 31.3 | 17.4 | 21.0 |
| 13.6 | — | 3.90 | — | 8.10 | 17.0 | 30.0 | 16.6 | 17.6 |
| 27.6 | 1.74 | 7.49 | — | 15.3 | 29.7 | 28.5 | 15.6 | 13.0 |
| 42.5 | — | 12.5 | — | 24.5 | 48.5 | 28.1 | 15.5 | 12.5 |
| 95.5 | — | — | 48.3 | — | 140.5 | 28.0 | 15.8 | 13.9 |

Calculating the ratio $r=[SCN^-]/(y-y_0)$ (free $SCN^-$ to decomposed complex) was observed an interesting phenomenon. While in Adamson's experiments this ratio was constant in time and varied only within the limits 2.25 and 2.75 depending on the solvent composition, in the case of the analogous aniline complexes we observed a very pronounced dependence of this ratio both on time and solvent composition. In our experiments $r$ varies from 0.09 to nearly 4.0. A plot of this ratio *versus* the degree of transformation of the initial complex gives a single curve, characteristic of the solvent and independent both of temperature and initial concentration of the complex. This observation is illustrated by figure 3, which gives, as an example, our experimental results obtained at 4 different temperatures in several runs carried out in the same solvent, containing 27.6% ethanol. We can see that the ratio $r$ is almost constant in the first part of the solvolysis and begins to increase only when the transformation degree is already about 80–90%. Deviations can be observed only at the beginning of the process as the solutions contain a small amount of free thiocyanate ions even in the moment of the dissolution of the complex (the same thing was observed by Adamson too).

This practically constant ratio, observed on the first stage of the process depends strongly on the ethanol content of the solvent. Figure 4 shows the shape of the corresponding curves in the solvents we used. We can see from this figure that the complex undergoes a substantial transformation at high ethanol concentrations, without thiocyanate release. In these solvents the free thiocyanate concentration begins to increase only after the disappearance of nearly the whole amount of the initial complex. As there are only aniline molecules besides the thiocyanate ions in the internal co-ordination sphere, the process of transformation observed can be only a substitution of the aniline molecules for solvent molecules.

These results suggest the idea of two parallel reactions. One of these, the substitution of thiocyanate ions, is little influenced by the composition of the solvent, while the rate of substitution of the aniline increases with the ethanol concentration. Thus, the solvolysis of the thiocyanate is the preponderant process at low ethanol concentrations, but at high ethanol concentrations prevails the solvolysis of the aniline.

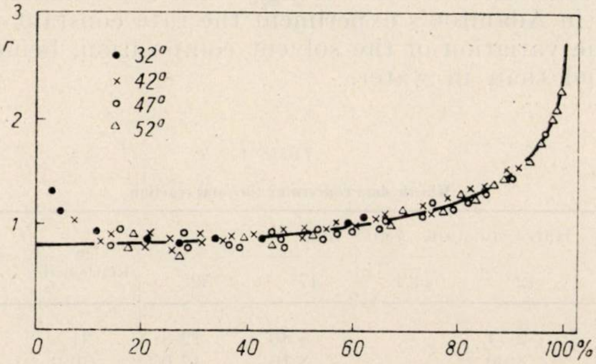


Fig. 3. — Plot of the ratio : free thiocyanate concentration to transformed complex concentration (*r*) *versus* the transformation degree of the complex in 27.6 % ethanol.

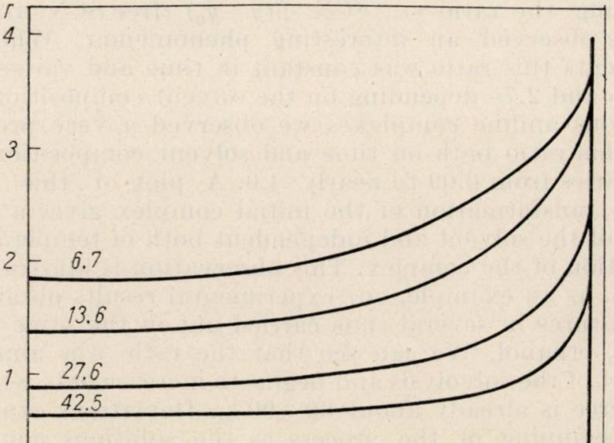


Fig. 4. — The variation of the ratio *r* with the transformation degree of the complex. The numbers show the ethanol content of the solvent ( % in weight).

We consider the following stages for the solvolysis of the thiocyanate :

$$[\mathrm{Cr(SCN)_4(aniline)_2}]^- + \mathrm{ROH} = [\mathrm{Cr(SCN)_3(aniline)_2(ROH)}] + \mathrm{SCN^-} \quad (1)$$

$$[\mathrm{Cr(SCN)_3(aniline)_2(ROH)}] + \mathrm{ROH} = [\mathrm{Cr(SCN)_2(aniline)_2(ROH)_2}]^+ + \mathrm{SCN^-} \quad (2)$$

$$[\mathrm{Cr(SCN)_2\,(aniline)_2\,(ROH)_2}]^{+} + \mathrm{ROH} = [\mathrm{Cr(SCN)\,(aniline)_2\,(ROH)_3}]^{2+} + \mathrm{SCN^-} \qquad (3)$$

$$[\mathrm{Cr(SCN)\,(aniline)_2\,(ROH)_3}]^{2+} + \mathrm{ROH} = [\mathrm{Cr(aniline)_2\,(ROH)_4}]^{3+} + \mathrm{SCN^-} \qquad (4)$$

where ROH means the solvent molecule (water or also ethanol). As at the beginning of the solvolysis the ratio $r$ is practically constant, and its value is nearly 2 at low ethanol concentrations, we can presume (1) being slow and (2) being essentially faster, i.e. that practically two thiocyanate ions are leaving the complex simultaneously. Reactions (3) and (4) become important only when ratio $r$ begins to increase.

If the solvolysis begins with the substitution of an aniline molecule, the first stage will be

$$[\mathrm{Cr(SCN)_4\,(aniline)_2}]^{-} + \mathrm{ROH} = [\mathrm{Cr(SCN)_4\,(aniline)\,ROH}]^{-} + \mathrm{aniline} \qquad (5)$$

followed by the substitution of the other ligands.

The reactions (1) and (5) must take place simultaneously, according to our presumption, and it is possible to calculate the rate constants of both these processes from our experimental data. Suppose $c$ is the actual concentration of the initial complex ion, $k_1$ and $k_5$ the rate constants of the processes (1) and (5) respectively. We have the following relations

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -\,k_1 c - k_5 c = -\,kc \quad \text{i.e.} \qquad \mathrm{I}$$

$$c = c_0\,\mathrm{e}^{-(k_1+k_5)\,t} = c_0\,\mathrm{e}^{-kt}$$

This means, that the experimentally observed apparent rate constant is the sum $k = k_1 + k_5$.

Presuming that (1) is followed instantaneously by (2) and using I we can write for the free thiocyanate concentration the following equation

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{SCN^-}]}{\mathrm{d}t} = 2k_1 c = 2k_1 c_0 \mathrm{e}^{-kt} \qquad \mathrm{II}$$

or integrated

$$[\mathrm{SCN^-}] = 2\,\frac{k_1}{k}\,c_0(1 - \mathrm{e}^{-kt}) \qquad \mathrm{III}$$

At the same time the concentration of the free thiocyanate ion can be given as

$$[\mathrm{SCN^-}] = r\,c_0\,(1 - \mathrm{e}^{-kt}) \qquad \mathrm{IV}$$

the ratio $r$ being practically constant at the beginning of the reaction. From III and IV we have

$$k_1 = \frac{rk}{2} \qquad \mathrm{V}$$

Taking into account I, we can write for the rate constant of (5)

$$k_5 = k\left(1 - \frac{r}{2}\right) \qquad \mathrm{VI}$$

These relations (V and VI) enable us to calculate the rate constants separately for the processes (1) and (5), using the values of the apparent rate constant $k$ and of the ratio $r$. The results of our calculations are given in tables 2 and 3. We can see that $k_1$ varies to a small extent with the ethanol concentration; in a first approximation it can be considered as being constant. It is observed a considerable decrease only in nearly pure ethanol, owing perhaps to the decrease in the water concentration. This means that the possibility of a nonzero partial order of the reaction with regard to water is not excluded. The slight increase in the rate constants with the increase in the ethanol concentration, observed at not too high ethanol concentrations could be interpreted perhaps by the modification of the solvent structure, which could lessen the elimination of water molecules from their environment. This effect can compensate or overcompensate the decrease in the rate constant owing to the decrease in water concentration. On the basis of these considerations an $S_N2$ mechanism could be assumed for the reaction (1).

*Table 2*

**Rate constant of the reaction (1)**

| Solvent ethanol % | Rate constant $k_1.10^3$ min$^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 42° | 44.4° | 47° | 52° |
| 6.7 | 2.46 | — | 5.14 | 11.6 |
| 13.6 | 2.71 | — | 5.60 | 11.9 |
| 27.6 | 3.17 | — | 6.51 | 12.5 |
| 42.5 | 3.72 | — | 7.21 | 14.5 |
| 95.5 | — | 2.17 | — | 6.32 |

*Table 3*

**Apparent rate constant of the reaction (5)**

| Solvent ethanol % | Rate constant $k_5.10^3$ min$^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 42° | 44.4° | 47° | 52° |
| 6.7 | 0.28 | — | 0.83 | 1.18 |
| 13.6 | 1.20 | — | 2.40 | 5.08 |
| 27.6 | 4.30 | — | 8.81 | 17.5 |
| 42.5 | 8.93 | — | 17.2 | 34.1 |
| 95.5 | — | 46.1 | — | 134.2 |

As concerns reaction (5), table 3 shows a pronounced increase in the rate constant $k_5$ with increasing ethanol concentration. This allows us to presume the substitution of aniline for ethanol molecules and to look for a partial reaction order with regard to ethanol. Calculating the molar concentrations of ethanol in the used solvents we could observe in a first approximation the constancy of the ratio $k_5/[\mathrm{EtOH}]^2$, where [EtOH] is the molar concentration of ethanol. In accordance with these results the solvolysis of aniline must be a third order reaction, having the partial orders 1 and 2 with regard to the complex ion and ethanol respectively. The rate constants obtained for this third order reaction are given in table 4.

We calculated the activation energies and entropies of the reactions (1) and (5) too. The obtained values are not sure enough, as the results are affected by more error sources than in the case of a simple reaction. We found for the reaction (1) an activation energy of $E_a = 31.5$ kcal/mol and for the reaction (5), $E_a = 27$ kcal. The increase in the ethanol concentration promotes reaction (5). It is thus understandable the decrease in $E_a$ calculated on the basis of the apparent rate constants (see table 1). The standard activation entropy seems to be also smaller for the reaction (5) than for (1). In the first case it has nearly zero values, while in the second case it is about +20 Cl. These values are in accordance with the assumption that (5) is a third order reaction, and (1) is a first or second order one.

*Table 4*

**Rate constant of the reaction (5)**

| Solvent ethanol % | Rate constant $k_5.10^4$ min$^{-1}$ mol$^{-2}$l$^2$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 42° | 44.4° | 47° | 52° |
| 6.7 | 1.36 | — | 4.00 | 5.71 |
| 13.6 | 1.44 | — | 2.89 | 6.10 |
| 27.6 | 1.31 | — | 2.68 | 5.31 |
| 42.5 | 1.21 | — | 2.33 | 4.63 |
| 95.5 | — | 1.68 | — | 4.88 |

We studied also the influence of the acidity on the kinetics of the solvolysis. Using a solvent containing 13.6% ethanol and adding various amounts of perchloric acid, we measured the rate constants at different temperatures. The apparent rate constants, activation energies, lg *PZ* and standard activation entropy values, calculated on the basis of the decrease in the complex ion concentration are given in table 5. We can see that low acid concentrations do not influence very much the total reaction rate, but when the acid concentration rises above the complex concentration, the total reaction rate increases rapidly with the acid concentration. At the same time the activation energy and entropy decrease. As concerns the ratio *r*, a considerable decrease can also be observed. A plot of ratio *r versus* transformation degree gives curves similar to

*Table 5*

**Influence of perchloric acid on the kinetics of the total process in ethanol 13.6% (in weight)**

| Concentration $HClO_4$ mole/l | Rate constant $k.10^3$ min$^{-1}$ | | | $E_a$ | lg *PZ* | $S^{\ddagger}_{298}$ Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 42° | 47° | 52° | | | |
| 0 | 3.90 | 8.10 | 17.0 | 30.0 | 16.6 | 17.9 |
| $1.04 \times 10^{-3}$ | — | 7.43 | — | — | — | — |
| $2.08 \times 10^{-3}$ | — | 7.32 | — | — | — | — |
| $4.17 \times 10^{-3}$ | 4.30 | 9.00 | 17.5 | 28.6 | 15.7 | 13.3 |
| $8.33 \times 10^{-3}$ | 5.57 | — | 20.2 | 28.1 | 15.4 | 12.0 |
| $16.67 \times 10^{-3}$ | 6.01 | 11.4 | 23.6 | 27.9 | 15.3 | 11.5 |

those obtained at high ethanol concentrations, but the absolute value of $r$ is even smaller (fig. 5).

The rate constants calculated for the reactions (1) and (5) separately are given in table 6 and 7. We can see that $k_1$ is clearly lower than in the absence of the acid and slightly decreases at higher acid concentration. At the same time the rate constant of the reaction (5) is higher than in the absence of perchloric acid and slightly increases with the acid concentration (these results were obtained assuming the same third order reaction as before). We gave a qualitative explanation for this variation of the rate constants $k_1$ and $k_5$.

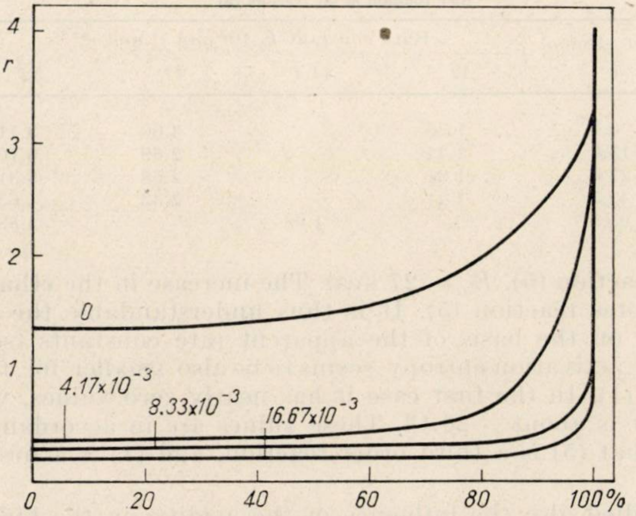


Fig. 5. — The variation of the ratio $r$ with the transformation degree of the complex in 13.6 % ethanol at different perchloric acid concentrations. The numbers show the $HClO_4$ concentration in mole/l.

*Table 6*

**Influence of perchloric acid on the rate of reaction (1)**

| Concentration $HClO_4$ mol/l | Rate constant $k_1 . 10^3$ min$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| | 42° | 47° | 52° |
| 0 | 2.71 | 5.60 | 11.9 |
| $4.17 \times 10^{-3}$ | 0.86 | 1.80 | 3.50 |
| $8.33 \times 10^{-3}$ | 0.79 | — | 3.05 |
| $16.67 \times 10^{-3}$ | 0.72 | 1.37 | 2.83 |

If we assume the acid ionization of the co-ordinated amine group of the aniline, this leads to the appearance of a negative charge on the nitrogen atom, which strengthens the Cr—N bond and weakens the bond between the thiocyanates and chromium ion. The addition of perchloric acid displaces the protolytic equilibrium towards the nonionized form.

The electron withdrawing effect of the proton weakens the Cr—N bond and $k_5$ increases. On the other hand, the same effect strengthens the bond between the thiocyanates and the chromium ion and consequently $k_1$ decreases. Thus, we must take into account two parallel processes both for reactions (1) and (5). Owing to the additivity of the rate constants of parallel reactions, the total rate constant can be written as

*Table 7*

**Influence of perchloric acid on the apparent rate constant of the reaction (5)**

| Concentration $HClO_4$ mole/l | Apparent rate constant $k_5 . 10^3$ min$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| | 42° | 47° | 52° |
| 0 | 1.20 | 2.40 | 5.08 |
| $4.17 \times 10^{-3}$ | 3.44 | 7.00 | 14.0 |
| $8.33 \times 10^{-3}$ | 4.50 | — | 17.2 |
| $16.67 \times 10^{-3}$ | 5.30 | 10.6 | 20.8 |

$$k = \alpha k^- + (1 - \alpha) k^0 \qquad \text{VII}$$

where $k^-$ is the rate constant for the ionized form, $k^0$ for the nonionized form and $\alpha$ is the degree of ionization. As the degree of ionization can be given as

$$\alpha = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \qquad \text{VIII}$$

where $K_a$ is the acidity constant, we can verify the accuracy of our hypothesis. For example, we can consider the $k_1$ data at 42°, given in table 6 and taking $k_1^- = 2.71 \times 10^{-3}$ and $k_1^0 = 0.67 \times 10^{-3}$ min$^{-1}$, we can calculate $K_a$, using equations VII and VIII. We obtain thus, for the three perchloric acid concentrations, the following $K_a$ values : $4.3 \times 10^{-4}$ ; $5.2 \times 10^{-4}$ ; $4.4 \times 10^{-4}$. This satisfactory constancy of $K_a$ advocates for our hypothesis.

Our data concerning the influence of acidity are not in agreement with the indications of Holba and Ševčik. The independence of the reaction rate of acidity, reported by these authors can be observed only at low $[H^+]$-values and only with regard to the total rate and not for the rate of the processes (1) and (5) separately.

As far as the influence of the acidity on the activation energy and standard activation entropy of the total process is considered, the data presented in table 5 show a systematic decrease in these values. This can be easily explained by the promotion of reaction (5) to the detriment of reaction (1).

## EXPERIMENTAL PART

*Synthesis of the complex*. We used the ammonium rhodanylate $NH_4[Cr(SCN)_4(\text{aniline})_2].H_2O$ for our experiments. As the synthesis of this salt indicated by Bergmann[3] gives very low yields, we worked out a direct synthesis. The anhidrous salt $K_3[Cr(SCN)_6]$

---

[3] W. Bergmann, *J. Biol. Chem.*, **110**, 476 (1935).

was heated at 80—90° during 4—5 hours with an excess of aniline (molecular ratio 1 : 4). The potassium salt of the studied complex ion was formed according to the equation

$$K_3[Cr(SCN)_6] + 2\ \text{aniline} = K[Cr(SCN)_4\ (\text{aniline})_2] + 2KCNS$$

First the anilinium salt $C_6H_5NH_3[Cr(SCN)_4(\text{aniline})_2]$ was isolated from the reaction mixture with the help of diluted acetic acid and the ammonium salt was precipitated with a concentrated $NH_4Cl$ solution. We obtained $NH_4\ [Cr(SCN)_4(\text{aniline})_2] . H_2O$ (M = 506.6) as reddish violet, silky, thin irregular plates. The yield is 80—85%.

Analysis :

*Calcd.* : Cr, 10.27 ; S, 25.27 ; $H_2O$, 3.60% ;
*Found* : Cr, 10.30 ; S, 25.33 ; $H_2O$, 4.00%.

*Kinetic measurements.* The samples of the complex salt were dissolved in the calculated amount of preheated ethanol and diluted with preheated water to the necessary volume. The solution was kept in thermostat. The samples of solution taken at various times were cooled off quickly and the concentration of the free thiocyanate ion and that of the nontransformed complex were determined.

*Determination of $SCN^-$.* The free thiocyanate ions were photocolorimetrically determined. To the sample was added an aqueous solution of iron (III)-perchlorate in excess and the extinction of the solution was measured, using a blue filter. The corresponding concentration values were obtained with the aid of a calibration curve, plotted in the same conditions, using a standard $NH_4SCN$ solution.

*Determination of the nontransformed complex ion.* To this purpose we used a precipitation reaction with 8-quinolinol (oxine) chlorhydrate. This salt gives an insoluble product with the complex ion, but no insoluble compounds are formed with the solvolysis products since in the case of the SCN substitution either a nonelectrolytic molecule or a cation form, which cannot combine with the 8-quinolinolium ion and the 8-quinolinolium salt of the product obtained by the aniline substitution is soluble in water.

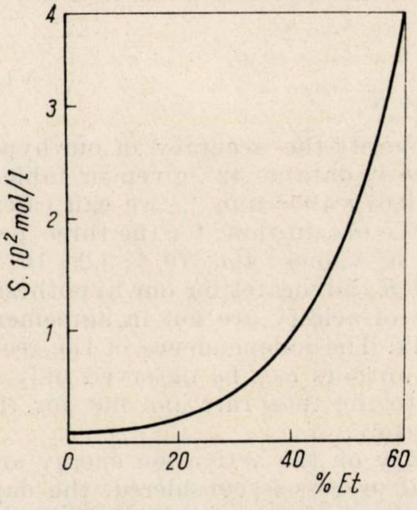


Fig. 6. — Solubility of the oxine rhodanylate in ethanol-water mixtures at 20°.

As the 8-quinolinolium rhodanylate is soluble in alcohols we had to find the conditions in which the precipitation is quantitative. To this purpose we determined the solubility of this salt in ethanol-water mixtures at 20°. As seen in figure 6, the solubility increases very much with the increasing ethanol content of the solvent. Using an excess of oxine, we observed that the precipitation is quantitative if the final content of ethanol does not exceed 13% (in weight). Consequently, for the precipitation of the rhodanylate ion we used a volume of aqueous oxine solution (containing 1 mole/l 8-quinolinol and 3 moles/l HCl), so that after the addition of this reagent the ethanol concentration should be below 13%. The oxine rhodanylate was filtered and washed with distilled water. The precipitate was dissolved in methanol and the extinction of the obtained reddish-violet solution was measured photocolorimetrically using a green filter. A calibration curve was used.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 591–599 (1968)

# A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE $UO_2^{2+}$-DIHYDROXYMALEIC ACID SYSTEM IN ORGANIC SOLVENTS

## A NEW METHOD FOR THE DETERMINATION OF URANIUM(VI) IN THE PRESENCE OF THORIUM AND RARE EARTHS*

FLORICA POPEA and MARIA MAVRODIN

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, Spl. Independenței, 89

*Received August 18, 1966*

In this paper a spectrophotometric study about the behaviour of the uranyl ion in the presence of dihydroxymaleic acid in methanol, ethanol and acetone was performed. The continuous variation method. the molar ratio method and the slope ratio method emphasize in the three above mentioned solvents the compound $UO_2^{2+}$ - dihydroxymaleic acid = 2/1. The compound in solid state was isolated from concentrated methanolic solutions. The reaction allowed the development of a new spectrophotometric method for the determination of uranium(VI) in the presence of thorium or of rare earths. The method is applicable for some uranium ores.

The reactivity of "the dihydroxymaleic acid" assigned to the presence of the $- HO - C = C - OH -$ group, allowed its successfull utilization for the spectrophotometric determination of titanium, zirconium and hafnium [1] as well as for the gravimetric determination of thorium [2] and of rare earths. [3] The $UO_2^{2+} - H_2O -$ dihydroxymaleic acid system by means of polarographic and spectrophotometric methods was also investigated. [4]

The extensive studies performed did not conclude if the *cis*(I) or *trans*(III) configuration must be assigned to the acid.[5-7] Anyhow, the possibility to react as a ceto isomer(II) seems to be excluded, even if in aqueous solution the coexistence of the 3 forms may be admitted :

---

* Paper presented at the XXI$^{th}$ International Congress, IUPAC, Prague, September, 1967.

[1] R. L. Barnard and R. B. Telford, *Nat. nuclear energy Ser. Manhattan Project*, **1**, 469 (1950), *Chem. Abstr.*, **45**, 1910$^{a,b}$ (1951).

[2] N. D. Sadzaja, *Z. analyt Chem.*, **209**, 352 (1965); *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 1028 (1963).

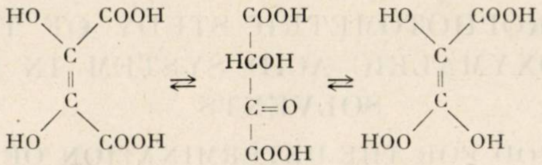
[3] P. Spacu and M. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 421 (1965); **10**, 425 (1965).

[4] J. M. Hojman, *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*, **6**, 113 (1950).

[5] W. Franke and G. Brathuhn, *Liebigs Ann. Chem.*, **487**, 1 (1931).

[6] E. S. Hartree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6244 (1953).

[7] N. P. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6312 (1953).



I II III

As the decarboxylation rate of the acid in ethanol and in acetone is 50 and respectively 500 times slower than in water, [5,7] the present paper points to a spectrophotometric study about the behaviour of the uranyl ion in the presence of dihydroxymaleic acid in methanol, ethanol and acetone.

## EXPERIMENTAL

*Apparatus.* The spectrophotometric study in the visible range was performed on a C. Zeiss-Jena VSU-1 spectrophotometer with quartz prism and quartz cells of 1.003 cm path length. The IR spectra have been recorded by a UR — 10 C. Zeiss-Jena spectrophotometer, resorting to the technique of pelletted powders. KBr (400—700 cm$^{-1}$), NaCl (700—1800 cm$^{-1}$) and LiF (1800—3800 cm$^{-1}$) prisms, have been used.

*Solutions.* The solutions were prepared only with anhydrous solvents (methanol, ethanol and acetone) obtained by refluxation and distillation.

The $1\times10^{-3}$ M, $2\times10^{-3}$ M and $5\times10^{-4}$ M uranyl nitrate solutions obtained by dissolving $UO_2^{2+}(NO_3)_2.6H_2O$ (Chemapol *pa*) in each solvent, were tested gravimetrically after evaporation ; the $U_3O_8$ was directly weighed.

The $1\times10^{-2}$ M, $1\times10^{-3}$ M, $2\times10^{-3}$ M and $5\times10^{-4}$ M dihydroxymaleic acid solutions were prepared with the reagent synthesized and purified in the laboratory.

The content in uranium of the compound in solid state was determined by direct ignition to $U_3O_8$, the C and H by microcombustion Pregl.

## RESULTS AND DISCUSSION

*The absorption curves.* In the three solvents used (methanol, ethanol or acetone) the yellow uranyl nitrate solution turns instantaneously sharp brown-orange, when adding a solution of dihydroxymaleic acid. In the visible range, up to $\lambda = 600$ m$\mu$, the absorption of the uranyl nitrate solutions drops continuously ; beginning with $\lambda = 400$ m$\mu$ the absorption is quite negligible (fig. 1, curves 1, 2, 3). The absorption curves of the dihydroxymaleic acid solutions are not plotted because in the spectral region under consideration, the acid practically does not absorb. The more than 10 times stronger absorption of a mixture containing $UO_2^{2+}$/dihydroxymaleic acid in the 2/1 ratio, in any of the three solvents and the different trend of the curves point to the formation of a new compound (fig. 1, curves 1′, 2′, 3′).

The colour keeps stable at room temperature at least 90 minutes

*Nature and stoichiometry of the compound.* In order to establish the composition of the coloured compound, the continuous variation method,[8,9] the molar ratio method [10] and the slope ratio method [11] in $2 \times 10^{-2}$ M to $1 \times 10^{-3}$ M solutions were applied at $\lambda = 420$ mμ or 460 mμ. As a blank was taken the solvent for the samples in which the stoichiometric ratio was not reached ($UO_2^{2+}/L < 2/1$), for the other an amount of uranyl nitrate corresponding to the excess of uranyl nitrate present in the sample.

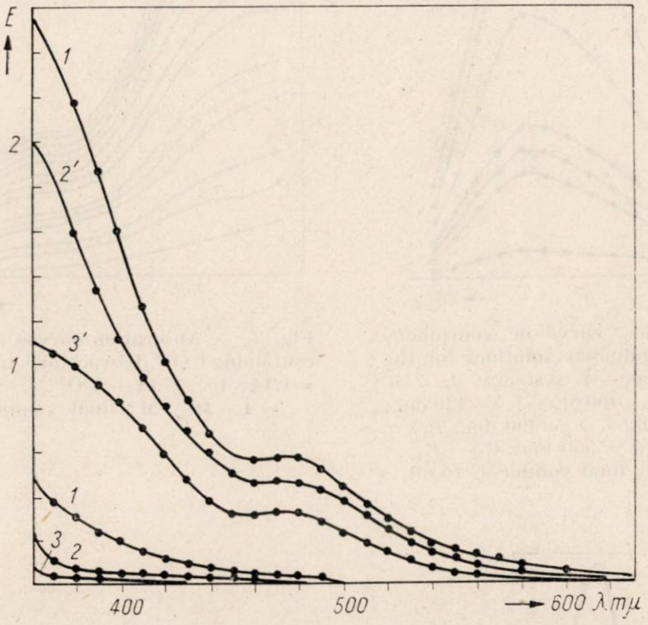


Fig. 1. — Absorption curves : *1*, $UO_2^{2+}$ in methanol ; *2*, $UO_2^{2+}$ in ethanol ; *3*, $UO_2^{2+}$ in acetone ; *1'*, $2UO_2^{2+}/L$ in methanol ; *2'*, $2UO_2^{2+}/L$ in ethanol ; *3'*, $2UO_2^{2+}/L$ in acetone ; $C_M = C_L = 1 \times 10^{-3}$ ; blank = the solvent

In the whole concentration range investigated the following results were obtained :

The continuous variation method emphasized for the solutions in acetone up to $\lambda = 550$ mμ a sharp peak located at the 2/1 ratio of the reactants $UO_2^{2+}$/dyhydroxymaleic acid (fig. 2). Absorption measurements performed in the same spectral region (up to $\lambda = 550$ mμ) with $2 \times 10^{-3}$ M equimolar solutions mixed in ratios varying from $UO_2^{2+}/L = 1/14$ to 14/1 confirmed clearly the maximum absorption for the 2/1 ratio (fig. 3). A similar stoichiometry (composition) is suggested by Job's curves drawn for the solutions in methanol and ethanol (fig. 4).

---

[8] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[9] W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

[10] J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 111 (1944).

[11] A. E. Harvey Jr. and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950) ; **74**, 4744 (1952).

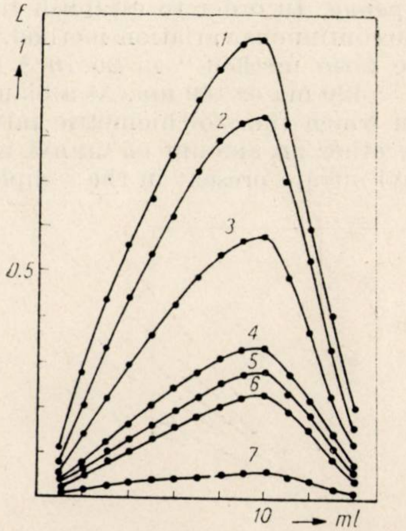


Fig. 2. — Job's curve of continuous variation in equimolar solutions for the $UO_2^{2+}$ — acetone — L system : *1*, $\lambda = 360$ mμ ; *2*, $\lambda = 400$ mμ ; *3*, $\lambda = 420$ mμ ; *4*, $\lambda = 450$ mμ ; *5*, $\lambda = 490$ mμ ; *6*, $\lambda = 500$ mμ ; *7*, $\lambda = 550$ mμ ; $C_M = C_L = 1 \times 10^{-3}$ M ; final volume = 15 ml

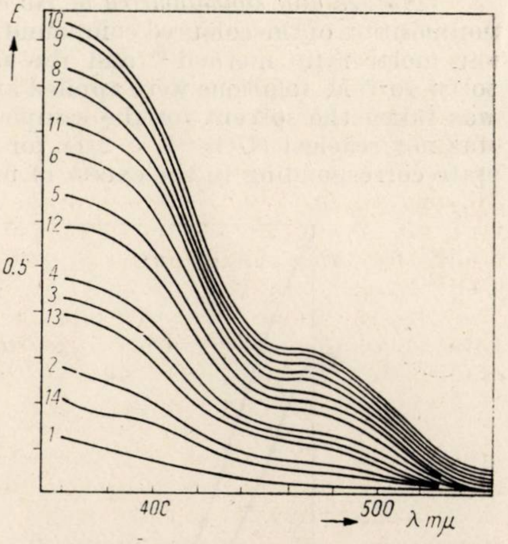


Fig. 3. — Absorption curves of the mixtures containing $UO_2^{2+}/L$ in acetone from 1 $UO_2^{2+}/L = 1/14$ ; to... 14 — $UO_2^{2+}/L = 14/1$ ; $C_M = C_L = 1 \times 10^{-3}$ M ; final volume = 10 ml

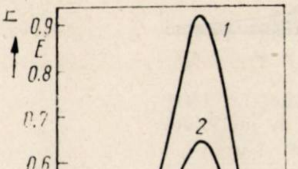


Fig. 4. — Job's curves of continuous variation in equimolar solutions for the $UO_2^{2+}/L$ system : *1*, in methanol ; *2*, in ethanol ; *3*, in acetone ; $\lambda = 420$ mμ ; $C_M = C_L = 1 \times 10^{-3}$ M ; final volume = 10 ml

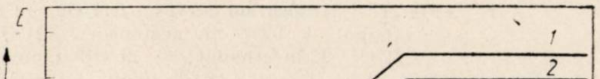


Fig. 5. — Molar ratio method for the $UO_2^{2+}/L$ system : *1*, *1′*, in methanol ; *2*, *2′*, in ethanol; *3*, *3′*, in acetone ; $\lambda = 460$ mμ ; $C_M = C_L = 2 \times 10^{-3}$ M ; *1*, *2*, *3* = 4 ml.$UO_2^{2+}$ ; *1′*, *2′*, *3′* = 4 ml L, final volume = 10 ml

The results obtained were corroborated with those furnished by the molar ratio method and the slope ratio method. The determinations were performed at $\lambda = 460$ mμ when the absorption of the reactants is not important. In all the solvents used, with equimolar solutions ($2 \times 10^{-3}$ M) mixed in various ratios and diluted with the solvent to 10 ml, the plots obtained by keeping constant the volume of the metal solution as well as by keeping constant the volume of the dihydroxymaleic acid solution, in the molar ratio, exhibit an abrupt change of the trend for the same ratio as above, $UO_2^{2+}/L = 2/1$ (fig. 5).

By the slope ratio method in the three solvents used, the ratios of the slopes confirmed the formation of the $UO_2^{2+}/L =$ $= 2/1$ compound (fig. 6).

When mixing $2 \times 10^{-2}$ M solutions in ethanol or in acetone, a pale opalescence appears on standing; in the same conditions, in methanol the dark brown crystals formed are washed several times with methanol and dried. The chemical analysis points out the same stoichiometry of the compound as the solutions, i.e. : $UO_2^{2+}$/dihydroxymaleic acid = 2/1.

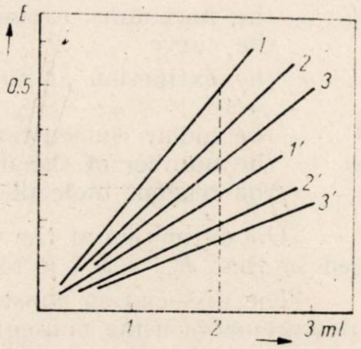
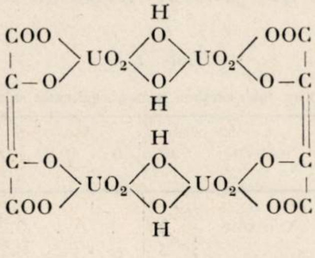


Fig. 6. — Slope ratio method for the $UO_2^{2+}$/L system : *1*, *1'*, in methanol ; *2*, *2'*, in ethanol ; *3*, *3'*, in acetone ; $\lambda = 460$ mμ ; $C_M = C_L = 2 \times 10^{-3}$ M ; *1*, *2*, *3* = 4 ml $UO_2^{2+}$ ; *1'*, *2'*, *3'* = 4 ml L ; final volume = 10 ml

The IR spectra of the reagent and of the compound suggest for the latter, the *cis*-configuration. As for the polynuclear complexes of the uranyl ion with the 5 — sulphosalicylic, iminodiacetic, N-hydroxyethyliminodiacetic,[12] tartric, maleic [13] and citric acids [14] the following possible structure for the compound of the uranyl ion with the dihydroxymaleic acid is proposed :



*Degree of dissociation and evaluation of dissociation constant.*

The method of Harvey and Manning [11] pointed only to the great stability of the compound, but did not allow the calculation of the degree of dissociation and of the dissociation constant. Indeed, the degree of dissociation and the dissociation constant $K$ may be expressed by the equations:

---

[12] K. S. Rajan and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 789 (1964).

[13] K. S. Rajan and A. E. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*. **26**, 1927 (1965).

[14] K. S. Rajan and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **4**, 462 (1965).

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} \qquad K = \frac{(m\alpha C)(n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)}$$

where

$E_m$ = the maximum extinction obtained at the horizontal portion of the curve

$E_s$ = the extinction at the stoichiometric molar ratio metal/ligand = = 2/1

$C$ = the molar concentration of the solutions

$m$ = the number of the metal ions in the compound

$n$ = the reagent molecules in the compound

The extinction at the stoichiometric ratio, $E_s$ is practically unchanged so that $E_m = E_s$; it follows that $E_m - E_s = 0$ and $\alpha = 0$.

The dissociation constant has been calculated from the absorption measurements using non-equimolar solutions of the metal [8] and the reagent in methanol, ethanol and acetone.

$$K = \frac{C^{(m+n-1)} \cdot p^{(n-1)} \left[(pm+n)x - n\right]^{(m+n)}}{m^{(n-1)} \cdot n^{(m-1)} \cdot (p-1)^{(m+n-1)} \left[n - (m+n)x\right]}$$

where

$n$ = the number of reagent molecules in the compound

$p$ = the ratio of the concentration of the reagent to the concentration of the metal ion $C$.

$x$ = the mole fraction at the absorption maximum.

The similar behaviour of the uranyl ion in the presence of dihydroxymaleic acid and the great stability of the new compound formed in the three solvents used in the present investigations are confirmed by the small values of the same order of magnitude obtained for the dissociation constant (table 1, columns 8 and 9).

*Table 1*

**Dissociation constant of the compound by Job's method in non-equimolar solutions: $K$, and the average value: $K_d$**

| $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ conc. M | Reagent conc. M | Solvent | $m$ | $n$ | $p$ | $x$ | $K$ | $K_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $1\times 10^{-3}$ | $2\times 10^{-3}$ | Acetone | 2 | 1 | 2 | 0.22 | $2.9\times 10^{-9}$ | $2.8\times 10^{-9}$ |
| $0.5\times 10^{-3}$ | $1\times 10^{-3}$ | ,, | 2 | 1 | 2 | 0.225 | $2.7\times 10^{-9}$ | |
| $1\times 10^{-3}$ | $2\times 10^{-3}$ | Ethanol | 2 | 1 | 2 | 0.225 | $5.5\times 10^{-9}$ | $4.1\times 10^{-9}$ |
| $0.5\times 10^{-3}$ | $1\times 10^{-3}$ | ,, | 2 | 1 | 2 | 0.225 | $2.7\times 10^{-9}$ | |
| $1\times 10^{-3}$ | $2\times 10^{-3}$ | Methanol | 2 | 1 | 2 | 0.22 | $2.9\times 10^{-9}$ | $2.15\times 10^{-9}$ |
| $0.5\times 10^{-3}$ | $1\times 10^{-3}$ | ,, | 2 | 1 | 2 | 0.22 | $1.4\times 10^{-9}$ | |

*Lambert-Beer's law, optimum range and sensitivity of the reaction.* The colour of the system obeys rigorously Lambert-Beer's law beginning with 10 μg U/ml (fig. 7). At λ = 420 mμ, the absorption of the compound is sufficiently sharp and is practically negligible for the dihydroxymaleic acid. The average values of the molar extinction coefficients $K_m$ are : 1583 in methanol, 852.7 in ethanol and 502 in acetone.

*Effect of various ions.* In methanol, ethanol and acetone, a large number of cations react with dihydroxymaleic acid forming precipitates ($Th^{4+}$, $Ln^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$) or affecting the absorption of the solution (the alkaline metals).

In order to avoid the interferences of some elements frequently encountered in the uranium ores [15,16] ($Th^{4+}$ and the rare earths) attempts to extract uranium in ethyl acetate using ammonium nitrate [17] were performed. As the extraction did not succeed in any of the 3 solutions, $Th^{4+}$ and the rare earths are removed as precipitates (dihydroxymaleates) and the absorbance of the soluble uranium compound is read in the filtrate (table 2).

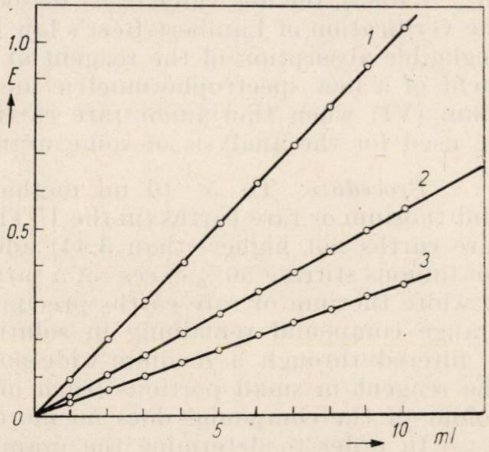


Fig. 7. — Conformity to Lambert-Beer's law for the $2UO_2^{2+}/L$ compound : *1*, in methanol ; *2*, in ethanol ; *3*, in acetone ; λ = 420 mμ ; blank = the solvent

*Table 2*

**Effect of foreign ions λ = 420 mμ; blank = methanol**

| *U* μg | Ion | *u*/*x* *X* = $Th^{4+}$, $Y^{3+}$ $La^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Yb^{3+}$ | *E* |
|---|---|---|---|
| 1.19 | — | — | 0.155 |
| 1.19 | $Th^{4+}$ | 1.02 | 0.155 |
| 2.38 | — | — | 0.310 |
| 2.38 | $Th^{4+}$ | 2.05 | 0.310 |
| 2.38 | $La^{3+}$ | 0.89 | 0.310 |
| 2.38 | $Ce^{3+}$ | 0.82 | 0.310 |
| 2.38 | $Yb^{3+}$ | 1.72 | 0.310 |
| 4.76 | — | — | 0.630 |
| 4.76 | $Th^{4+}$ | 1.04 | 0.630 |
| 4.76 | $Y^{3+}$ | 3.44 | 0.630 |

---

[15] V. M. Goldschmidt, "Geochemistry", Clarendon Press, Oxford, 1954, p. 427.

[16] K. Rankama and T. G. Sahama, "Geochemistry", Univ. of Chicago Press, Chicago, 1950, p. 570.

[17] M. Tatsumotu and E. D. Goldberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* (*London*), **17**, 201 (1959).

*Determination of uranium in the presence of thorium and of rare earths.* The sharp brown-orange colour of the long lasting compound formed between the uranyl ion and the dihydroxymaleic acid especially in methanol ($K_m = 1583$), the low value of its dissociation constant ($K_d = 2.15 \times 10^{-9}$), the verification of Lambert-Beer's law beginning with 10 μg U/ml and the negligible absorption of the reagent at λ = 420 mμ, allowed the development of a new spectrophotometric method for the determination of uranium (VI) when thorium or rare earths are present. The method could be used for the analysis of some uranium ore.

*Procedure.* To 5—10 ml methanolic solution containing uranium and thorium or rare earths (in the U/Th ratio not higher than 2.05 and U/rare earths not higher than 3.44) add at room temperature and under continuous stirring 50% excess of a saturated methanolic reagent solution. A white thorium or rare earths precipitate forms immediately, the brown orange compound remaining in solution. After settling, the precipitate is filtered through a medium-wide-pored filter paper and washed with the reagent in small portions (each of some ml) until the brown-orange colour of the compound does no more subsist in the filtrate.

In order to determine the uranium content the filtrate is supplemented up to 10 ml with methanol and the extinction read at λ = 420 mμ. The content will be calculated by using $K_m$, the molar extinction coefficient.

*Acknowledgments.* The authors wish to thank Prof. Dr. V. Sahini for assistance in interpretation of IR spectra and Mrs Marina Feldman from the Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania for the IR work and interpretation.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 599–610 (1968)

# CONTRIBUTIONS TO THE ELUCIDATION OF THE STRUCTURE OF UREA-FORMALDEHYDE POLYMERS BY PYROLYSIS. I.

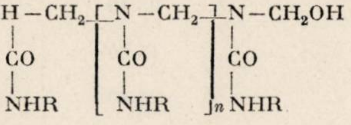
I. GAVĂT, OLGA PASCU-BUTUFEI,
C. STOICESCU and VICTORIA KENYERES-URSU

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received September 18, 1967*

Study of monomethylol-urea (MMU) and dimethylol-urea (DMU) polymers and of polymers directly prepared from urea and formaldehyde (U+F) by pyrolysis was carried out in view of establishing these polymers structure. By determining the ammonia, methylamines and hydrogen cyanide during pyrolysis and recording the pyrolized polymer IR spectra for different temperatures, a correlation could be established between the polymer initial structure and the successive changes of structure by heating.

The structure of urea-formaldehyde polymers has not yet been elucidated. From the literature data it results that the structure of these polymers can be of type I as suggested by Smets and Borzee [1] and de Jong and de Jonge [2]



$$\begin{array}{ccc} \mathrm{NH-CH_2} & \left[\mathrm{N-CH_2}\right. & \left.\right]\mathrm{N-CH_2OH} \\ | & | & | \\ \mathrm{CO} & \mathrm{CO} & \mathrm{CO} \\ | & | & | \\ \mathrm{NHR} & \left.\mathrm{NHR}\right]_n & \mathrm{NHR} \end{array} \qquad \mathrm{I}$$

$R = H$ or $CH_2OH$

while Staudinger and Wagner [3] and Zigeuner and co-workers [4] proposed a structure of type II:

$$\mathrm{RHN-CO-NH-CH_2}\left(\mathrm{NH-CO-NH-CH_2}\right)_n\mathrm{NH-CO-NH-CH_2OH} \qquad \mathrm{II}$$

$R = H$ or $CH_2OH$

On the assumption that using the pyrolysis we may bring a contribution to the elucidation of the structure of urea-formaldehyde polymers, we synthesized such polymers from monomethylol-urea (MMU), dimethylol-urea (DMU), and directly from urea (U) and formaldehyde (F) in molar

[1] G. Smets and A. Borzee, *J. Polymer Sci.*, **8**, 371 (1952).
[2] I. J. de Jong and J. de Jonge, *Rec. Trav. chim.*, **72**, 1027 (1953).
[3] H. Staudinger and K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **12**, 168 (1954).
[4] G. Zigeuner, R. Pitter, H. Berger and H. Rauch, *Monatsh.*, **86**, 165 (1955).

ratios 1:1 and 1:2. The pyrolysis of the polymers was carried out at temperatures up to 300° using a special programme for the temperature rise. Some of the products released have been analysed. The analysis revealed the presence of cyanogen besides the compounds mentioned by other authors (e. g. water, formaldehyde, methylamines and ammonia).

We considered that the quantitative analysis of ammonia, methylamines and cyanogen may give some information concerning the structure of these polymers. The change in the structure of polymers during pyrolysis was also investigated by means of the infrared absorption spectra of the pyrolyzed polymers.

## RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained by the pyrolysis of polymers 1—8 (table 1) are shown for convenience in figures 1—8, namely the weight per cent content of ammonia, methylamines (as ammonia) and total alkalinity expressed as a sum of these two values.

*Table 1*

**Total products resulting from polymer pyrolysis up to 300°, in weight per cent.**

| Polymer of | Gaseous products % | Liquid and solid products % | Polymer left after pyrolysis % |
|---|---|---|---|
| Monomethylol-urea (1) | 19.50 | 31.21 | 40.60 |
| Monomethylol-urea (2) | 19.20 | 28.22 | 51.70 |
| Monomethylol-urea (3) | 18.69 | 30.01 | 50.20 |
| Dimethylol-urea (4) | 23.10 | 30.12 | 42.19 |
| Dimethylol-urea (5) | 15.00 | 33.60 | 47.58 |
| Dimethylol-urea (6) | 23.80 | 34.70 | 40.00 |
| Urea-formaldehyde (7) 1 : 1 | 25.80 | 40.02 | 33.70 |
| Urea-formaldehyde (8) 1 : 2 | 24.10 | 36.00 | 33.20 |

(1) Polymer obtained by boiling monomethylol-urea in ethyl alcohol for 2 hours, pH 5.5.

(2) Polymer obtained by the polymerization of monomethylol-urea with $NH_4Cl$ at room temperature, 1 :1 molar ratio, pH 6—2.6.

(3) Polymer obtained by the polymerization of the monomethylol-urea with acetic acid at room temperature at pH 1.5.

(4) Polymer from dimethylol-urea — see point 1.

(5) Polymer from dimethylol-urea — see point 2.

(6) Polymer from dimethylol-urea — see point 3.

(7) Polymer from 1: 1 molar ratio urea-formaldehyde in the presence of hydrogen chloride at pH 3.

(8) Polymer from 1: 2 molar ratio urea-formaldehyde in the presence of hydrogen chloride at pH 1.1.

It is apparent from the graphs in figures 1—8 that MMU polymers release more $NH_3$ and less amines, while DMU polymers and U+F in molar ratio 1:2 rather close amounts of amines and ammonia. In the latter case the results can be explained if we take into account that a greater amount of formaldehyde is set free (as compared to MMU polymers), which reacts with ammonia and gives methylamines. Formaldehyde results from free methylol groups present in the chains of these polymers or from the methyleneetheric groups (which seem to result even in the synthesis of U+F polymers in acid media)[5].

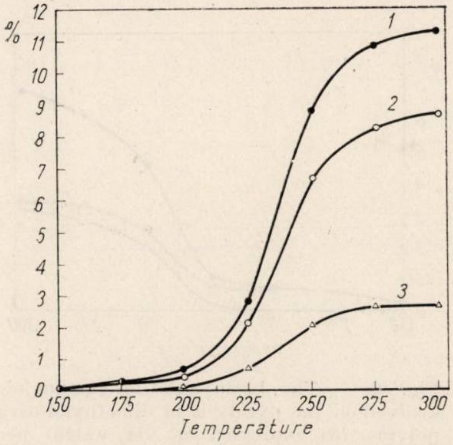


Fig. 1. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of monomethylol-urea polymer (1), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity ; *2*, ammonia ; *3*, methylamines.

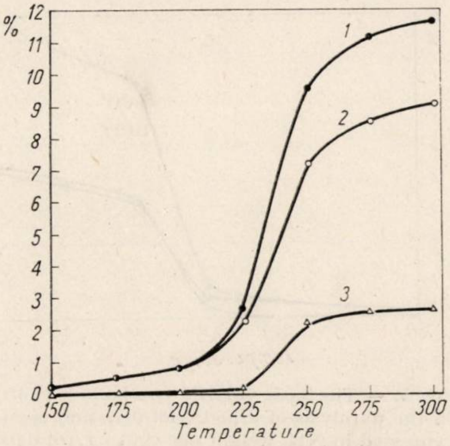


Fig. 2. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of monomethylol-urea polymer (2), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity ; *2*, ammonia ; *3*, methylamines.

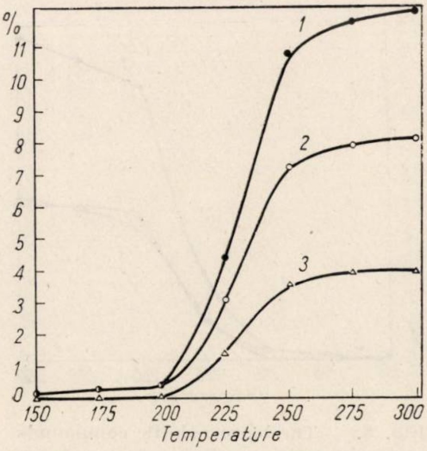


Fig. 3. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of monomethylol-urea polymer (3), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity ; *2*, ammonia ; *3*, methylamines.

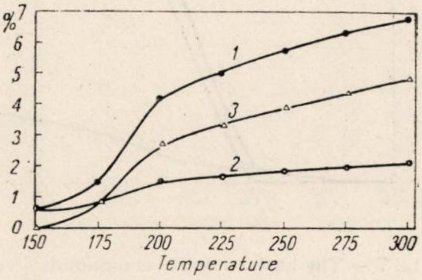


Fig. 4. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of dimethylol-urea polymer (4), expresseds in $NH_3$ weight per cent . *1*, total basicity ; *2*, ammonia ; *3*, methylamines.

---

[5] I. H. BECHER, *Chem. Ber.*, **89**, 1951 (1956).

An evidence that methylamines result from the reaction between $CH_2O$ and $NH_3$ is the fact that during the pyrolysis of polymers we could identify the presence of $CO_2$ resulting from the wellknown reaction

$$2\ NH_3 + 3\ CH_2O \longrightarrow 2\ CH_3NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

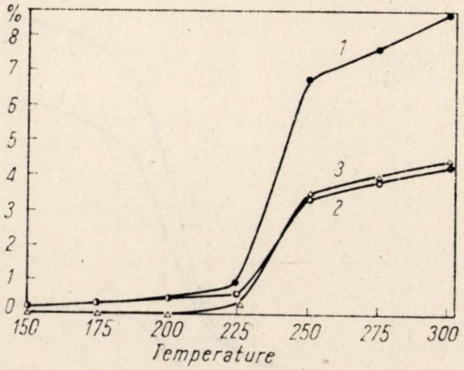


Fig. 5. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of dimethylol-urea polymer (5), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity; *2*, ammonia; *3*, methylamines.

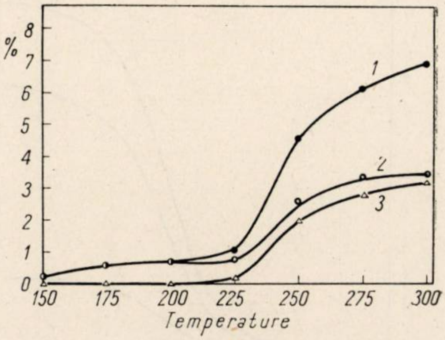


Fig. 6. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of dimethylol-urea polymer (6), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity; *2*, ammonia; *3*, methylamines.

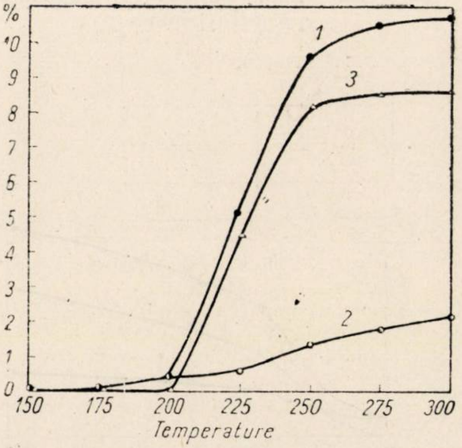


Fig. 7 — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of urea-formaldehyde 1 : 1 molar ratio polymer (7), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity; *2*, ammonia; *3*, methylamines

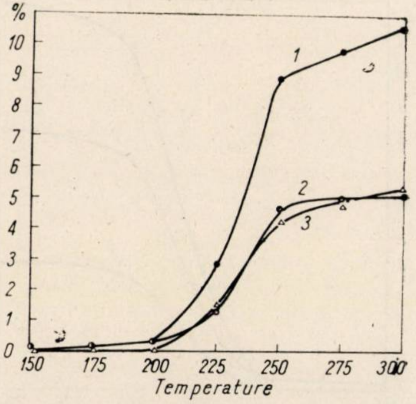
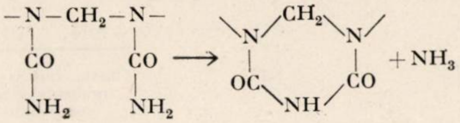


Fig. 8. — The basic volatile compounds evolved on the pyrolysis of urea-formaldehyde 1: 2 molar ratio polymer (8), expressed in $NH_3$ weight per cent. *1*, total basicity; *2*, ammonia; *3*, methylamines.

It can be seen from figures 1—8 that the deepest changes in the structure of polymers occur mainly in the temperature range from 200° to 250° when, regardless of the initial substances (MMU, DMU or U+F) and conditions employed to synthesize the polymers, the greatest amounts of $NH_3$ and amines are released. As $NH_3$ results in great amounts supports us to conclude that polymers 1–8 exhibit mainly the structure (I) involving in the chain methylenediurea units (III) which by eliminating $NH_3$ would lead to ring structure (IV):



III IV

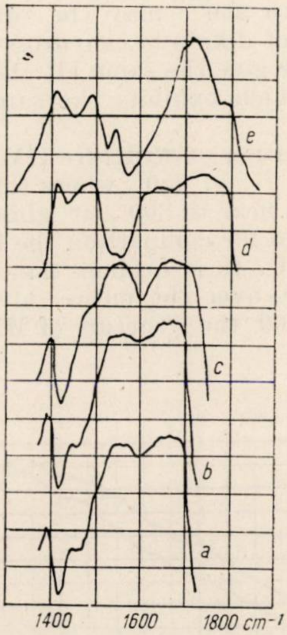


Fig. 9. — The IR absorption spectra of pyrolyzed MMU (1) polymer compared with 2,4-diketo-hexahydro-1, 3, 5-triazine. *a*, non-pyrolyzed; *b*, pyrolyzed at 150°; *c*, pyrolyzed at 200°; *d*, pyrolyzed at 250°; *e*, 2,4-diketo-hexahydro-1, 3, 5-triazine.

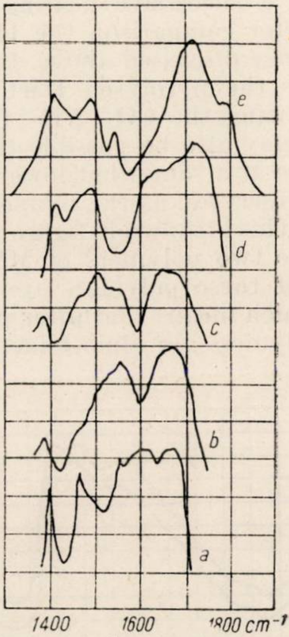


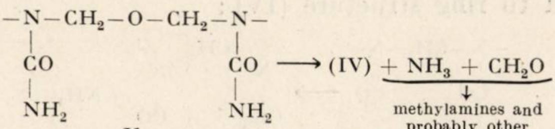
Fig. 10. — The IR absorption spectra of pyrolyzed DMU (4) polymer compared with 2,4-diketo-hexahydro -1, 3, 5-triazine *a*, non pyrolyzed; *b*, pyrolyzed at 150°; *c*, pyrolyzed at 200°; *d*, pyrolyzed at 250°; *e*, 2,4-diketo-hexahydro-1, 3, 5-triazine.

Evidence that structure (IV) is really being formed is the presence of an absorption band in the range 1670–1780 $cm^{-1}$ in the IR spectrum of the pyrolyzed polymer (sample 1—Fig. 9). It is known[6] that in ring structures the group CO–NH–CO presents absorption bands in the ranges 1670 to 1710 and 1720 to 1790 $cm^{-1}$.

Hence, the formation of structure (IV) is taking place in the same way as during synthesis of 2,4-diketo-hexahydro-s-triazine from methylenediurea at 200°.[7] Structure (IV) can also occur from units of methylenediureaether (V):

---

[6] L. J. BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co Ltd. London, 1962, p. 221.



$$\underset{\substack{|\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{NH_2}}}{-\mathrm{N}}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\underset{\substack{|\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{NH_2}}}{\mathrm{N}}- \longrightarrow (\mathrm{IV}) + \underbrace{\mathrm{NH_3} + \mathrm{CH_2O}}_{\substack{\downarrow\\ \text{methylamines and}\\ \text{probably other}\\ \text{compounds}}}$$

V

From figure 9 the alteration of the structure of MMU polymer 1 following a successive heating from 150° to 250° may be observed. We give for comparison the IR spectrum of diketo-hexahydro-s-triazine in the range discussed above. In figure 10 we give the same IR absorption range for the pyrolysed DMU polymer which exhibits the same band characterizing the CO—NH—CO group.

It may also be possible that the formation of structure (IV) should take place at a somewhat lower temperature, e. g. 250°, where this structure is preserved; as the temperature draws near to 300°, it almost disappears. This is shown in figure 11 which gives for comparison the IR spectra of the two polymers of MMU and DMU. It is evident that the IR spectra of these polymers are very similar over the entire absorption range, which means that after pyrolysis at 300° the structure of MMU and DMU polymers are almost identical.

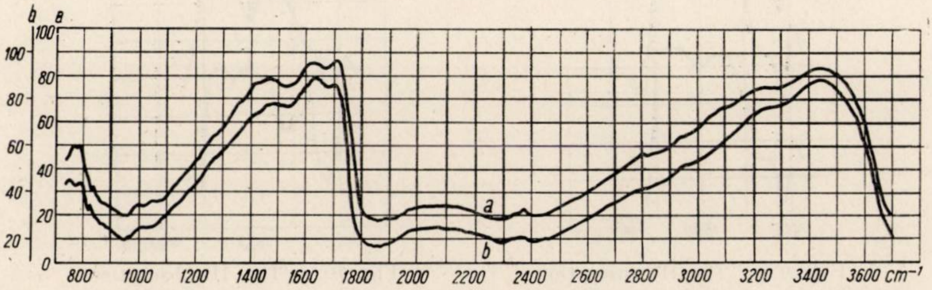


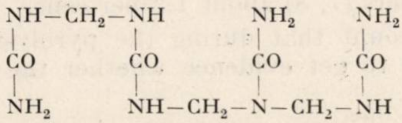
Fig. 11. — The IR absorption spectra of polymers pyrolyzed at 300°. *a*, MMU polymer; *b*, DMU polymer.

Taking as a basis the amount of $NH_3$ released, it is possible to estimate the proportion of methylenediurea units which took part in the formation of structure (IV). The theoretical amount of $NH_3$ released from a unit of methylenediurea (III) is 13 per cent. Since all MMU polymers produce during pyrolysis over 11 per cent $NH_3$ (free and calculated from the amine content), it follows that all these polymers contain in their chains over 85 per cent units of type (III). On the basis of the same calculation it results that urea-formaldehyde polymers prepared with molar ratios 1:1 or 1:2 have in their chains about 80 per cent units of methylenediurea (total $NH_3$ content of over 10 per cent). Hence we may assert that these polymers have a structure close to that of MMU polymers.

---

[7] B. F. SLEZAK, A. HIRSCH, L. T. KRIVEN and H. A. McELRAVI, *J. Org. Chem.*, **25**, 1672 (1960).

Considering the above data and calculations we may conclude that MMU polymers, as well as urea-formaldehyde polymers in molar ratios 1 : 1 or 1 : 2 have mainly the structure (I) besides small amounts of polymers of structures (II) and (VI) (indicated by de Jong and de Jonge[2] as possible). Structures (II) and (VI) could also be present in the chain of polymers having structure (I).



VI

Polymers of DMU (pyrolysed up to 300°) release nearly 7 per cent total $NH_3$ (Figs. 4–6) On the basis of the same calculation it results that they have in their chains a lesser proportion of methylenediurea units, namely about 52 per cent for polymers 4 and 6, 66 per cent for polymer 5 respectively. It follows that polymers of DMU contain a greater amount of polymers with structure (II) or (VI) having naturally in their chains $CH_2OH$ groups (and possibly $CH_2OCH_2$) in a proportion corresponding at least to the amount of formaldehyde which took part in the formation of methylamines

$$R-NH-CH_2-OH \longrightarrow R-NH_2+CH_2O$$

$$R-NH-CH_2O-CH_2-R_1 \longrightarrow R-NH-CH_2-R_1+CH_2O.$$

Some of the $CH_2OH$ groups might build methylenic bonds between the chains

It is, however, possible that DMU polymers contain in their chains a greater amount of methylenediurea units than that calculated on the basis of the ammonia released since $NH_3$ may react with $CH_2O$ and give products other than methylamines which could have remained in the complex mixture of liquid and solid compounds resulted from the pyrolysis and which were not analysed.

We mentioned earlier that cyanogen also results during pyrolysis of polymers 1–8, identified by the method indicated by Feigl and Costa

*Table 2*

**Hydrogen cyanide resulted from the polymer pyrolysis up to 300°**

| Tempera-ture °C | Polymer (1)* % | Polymer (2) % | Polymer (3) % | Polymer (4) % | Polymer (5) % | Polymer (6) % | Polymer (7) % | Polymer (8) % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | — | — | — | — | 0.03 | 0.07 | 0.19 | 0.16 |
| 175 | 0.22 | 0.17 | 0.18 | 0.06 | 0.05 | 0.12 | 0.23 | 0.16 |
| 200 | 0.22 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.03 | 0.20 | 0.12 | 0.19 |
| 225 | 0.34 | 0.24 | 0.24 | 0.16 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 1.19 |
| 250 | 0.35 | 0.36 | 0.35 | 0.28 | 0.16 | 0.07 | 0.28 | 0.12 |
| 275 | 0.54 | 0.55 | 0.44 | 0.16 | 0.30 | 0.13 | 0.16 | 0.38 |
| 300 | 0.60 | 0.56 | 0.55 | 0.14 | 0.12 | 0.16 | 0.13 | 0.04 |
| Total HCN % | 2.27 | 2.00 | 1.87 | 0.90 | 0.81 | 0.85 | 1.27 | 1.24 |

* The number refers to the polymers in table 1.

Nerro[8] which allows identification of $(CN)_2$ and HCN. The results are given in table 2 as HCN since $(CN)_2$ reacts with water in the absorption vessels (see experimental part) yielding HCN. Below 150°, $(CN)_2$ is absent or in small amounts, the greatest amounts are obtained between 250° and 300°.

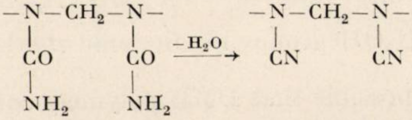
MMU polymers (1, 2, 3) release $(CN)_2$ in amounts ranging from 1.9 to 2.3 weight per cent, DMU polymers (4, 5, 6) between 0.8 and 0.9 per cent and U+F polymers (7, 8) about 1.2 per cent.

Taking into account that during the pyrolysis of polymers water also results, we tried to get evidence whether the following reaction is taking place :

$$(CN)_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + CO$$

which would have led to a decrease in the $(CN)_2$ content and an increase in the $NH_3$ content of the analysed gases. This verification was carried out by determining CO in the gases after the absorption of $(CN)_2$ and $NH_3$. Only traces of CO were found, so that even if the above reaction is taking place, it cannot affect the results of the determinations of $(CN)_2$ and HCN.

The formation of $(CN)_2$ is more difficult to explain if we have in view the structure of these polymers. We suggest that $(CN)_2$ may result from a structure of type (VII) built from units of methyleneurea :



$$\begin{array}{ccccc} -N-CH_2-N- & & & -N-CH_2-N- & \\ | \qquad\quad | & & & | \qquad\quad | & \\ CO \qquad CO & \xrightarrow{-H_2O} & & CN \qquad CN & \\ | \qquad\quad | & & & & \\ NH_2 \qquad NH_2 & & & & \end{array}$$

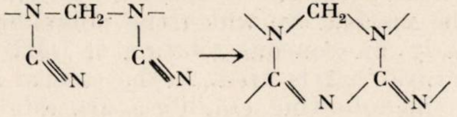
III VII

If in the IR spectra of pyrolysed polymers would have appeared the band characteristic of the group C≡N in the range from 2210 to 2260 $cm^{-1}$, the existence of structure (VII) would have been confirmed. In the case of polymers pyrolysed at 250° the IR spectra present a broad band which fades off after subsequent pyrolysis at 300°. In order to establish whether or not the C≡N band is masked by other groups, we introduced in the polymers pyrolysed at 200°, as well as in the nonpyrolysed ones, 5 to 8 per cent polyacrylonitrile which has a structure close to (VII). We found that the sharp band of C≡N is not present in the IR spectra of these mixtures, appearing instead a broad band similar to that observed in the case of polymers pyrolysed above 250°. The sharp band of C≡N appeared only when the amount of polyacrylonitrile added exceeded 15 per cent. We noted however in the IR spectra of pyrolysed polymers the presence of the C=N band at 1650 $cm^{-1}$ (Figs. 9 and 10) considered by Bellamy [9] to be characteristic for the C=N group present in ring systems without internal conjugation. This band becomes more evident in the case of polymers pyrolysed at 300° (Fig. 11). We assigned the apparition of the C=N group to a subsequent change of structure (VII) in (VIII) :

---

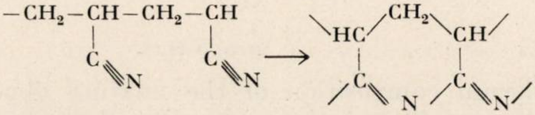
[8] F. Feigl and Cl. Costa Nerro, *Mikrochim. Acta.* **1955**, 969.

[9] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co Ltd., London, 1962, p. 268.



VII VIII

Formation of such cycle structure was noticed in polyacrylonitrile heated over 200°. [10-12]

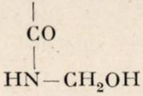


Formation of structure (VIII) from (VII) may explain the fact that the latter could not be made evident owing to its rearrangement yielding (VIII) to a great extent ; moreover it was mentioned that a part of (VII) is decomposed releasing $(CN)_2$. From the $(CN)_2$ amount (1–2 per cent) it can be estimated that (VII) decomposes only in a small proportion, hence the main reaction of (VII) depletion leads to (VIII).

However, even structure (VIII) cannot exist in great proportions if we take into account the calculated number of methylenediurea units used for the formation of structure (IV), i.e. 50 to 85 per cent.

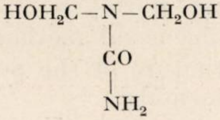
The successive modifications which polymers of MMU, DMU and U + F undergo, yielding structures (IV), (VII) and (VIII), bring us to the conclusion that these polymers have structures of type (I) and not of type (II). This conclusion could be invalidated only by an eventual isomerisation of (II) to (I) during the pyrolysis of polymers, which is unlikely to happen.

Formation of polymers with predominant structure (I) starting from MMU or U + F in molar ratio 1 : 1 is easy to explain. As to the DMU polymers the formation of type (I) structure is more difficult to explain as until now all authors, including Becher,[5] on the basis of a study of the structure of DMU by infrared spectroscopy, maintain that DMU has the symmetrical structure (IX) :



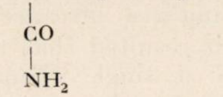
$$\begin{array}{l} HN-CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HN-CH_2OH \end{array}$$

IX



$$\begin{array}{c} HOH_2C-N-CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

X



$$\begin{array}{l} HN-CH_2O-CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

XI

The results obtained by **pyrolysis** of urea-formaldehyde polymers seem to indicate that DMU may have not only structure (IX). Possibly DMU is a mixture of structures (IX), (X) and (XI) and in this case the

---

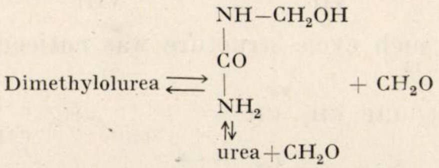
[10] W. J. Burlant and J. L. Pearson, *J. Polymer Sci.*, **22**, 249 (1956).

[11] M. Becher and H. F. Mark, *Angew. Chem.*, **73**, 641 (1961).

[12] R. N. Monahan, *J. Polymer Sci.*, A-1, **4**, 2391 (1966).

formation of methylenediurea units on the polymer chains is easily understandable.

Another possibility for the formation of structure (I) from DMU may arise from the method by which the polymers are synthesized. It is known that usualy an aqueous solution of DMU or urea and formaldehyde in molar ratio 1:2 is used. In the case of aqueous solutions of MMU and DMU, the following equilibria are established.



$$\text{Dimethylolurea} \rightleftarrows \begin{array}{c} NH-CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \\ \updownarrows \\ \text{urea}+CH_2O \end{array} + CH_2O$$

The equillibrium composition of the mixture depends, naturally, on the concentration of the solutions, on pH and temperature. The presence of monomethylol-urea, urea and formaldehyde in the reaction mixture may explain more easily the formation of methylenediurea units in the chain of the polymers than the simple reaction of DMU with itself.

From the results obtained by the pyrolysis of polymers with special reference to the $NH_3$ released, we may draw the conclusion that the structure of urea-formaldehyde polymers cannot be represented by a simple chemical formula, regardless of the initial compounds and working conditions used in the synthesis of polymers.

## CONCLUSIONS

During the pyrolysis of the polymers of monomethylol-urea, dimethylol-urea or of polymers prepared directly from urea and formaldehyde, a considerable amount of ammonia, methylamines and cyanogen is released which indicates a deep change in the structure of these polymers by heating from 150° to 300°.

Correlating the amounts of $NH_3$, methylamines and cyanogen with the successive appearance of the bands characteristic of the $CO-NH-CO$ and $C=N$ groups in the IR spectra, we were able to draw some conclusions about the initial structures of these polymers, on the basis of the alterations they undergo during pyrolysis.

Taking also into account the usual method of these polymers preparation it resulted that the structure of the polymers cannot be represented by a single chemical formula.

## EXPERIMENTAL

The conditions of preparation of the polymers are indicated in Table 1. Details about these polymers will be given in another paper concerning the structure of the monomers and considerations regarding the polycondensation reactions of the monomers.

Before pyrolysis, polymers were purified by washing with cold and warm water and dried at room temperature on $P_2O_5$ in vacuum.

The pyrolysis of polymers was carried out in an apparatus consisting of a glass tube introduced in an oven with electric heating and controllable temperature in the range between 20 and 300°. In the glass tube was introduced a crucible containing approximately the same amount of polymer (2.7 g) for each experiment. The tube was connected at one end to the source of purified argon and at the other end to a trap for solid and liquid products connected to four successive flasks ; (*a*) $H_2SO_4$ n/1 for ammonia and methylamines (MA) ; (*b*) KOH n/1 for HCN ; (*c*) $P_2O_5$ to retain the water carried from the flask with $H_2SO_4$ or KOH respectively ; and (*d*) a flask with $CaCl_2$. In order to determine more accurately the volatile compounds, two series of experiments were carried out : in one series the flask with $H_2SO_4$ used to retain $NH_3$ and MA was put before the flask with KOH and in other series the order of the vessels was reversed for the determination of HCN.

In all experiments the air was previously removed with a stream of argon which was maintained at a small rate during the pyrolysis in order to carry away the pyrolysed products. The first samples were taken at 150° and the following at every 25°. The temperature was risen up to 150° in about 16 min. and between steps (150° – 175°, etc.) in 7 – 9 min., each temperature step lasting for 10 minutes.

Ammonia and MA were determined together by titrating the $H_2SO_4$ solution with NaOH in the presence of phenolphtalein and were expressed as total alkalinity. Ammonia and amines were also determined separately using the method of Guinot[13] without determination of individual amines because trimethylamine resulted always in too small amounts, rendering difficult an accurate determination.

Hydrocyanic acid was determined with iodine. Since in the flask with KOH other products such as $NH_3$, HCHO, amines, etc., were also present, the KOH solution was evaporated and the residue heated at 300° to remove $(CH_2)_6N_4$ which decomposes at 260°. In this manner the determination of HCN with iodine could be made with satisfactory accuracy.

The products resulted from the pyrolysis of polymers up to 300° are listed in Table 1 (weight per cent). The pyrolysed polymers had the aspect of a spongy material insoluble in all usual solvents, partly soluble in concentrated $H_2SO_4$. Prior to characterization, the pyrolysed polymers were purified by a special procedure. The polymer was first extracted with cold

*Table 3*

**Water extraction of pyrolysed polymers. Elemental analysis of the purified polymers**

| Polymer | Insoluble in cold water % | Insoluble in hot water % | Elemental analysis C % | H % | N % | O % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 90.3 | 69.1 | 48.15 | 5.32 | 19.47 | 27.06 |
| (2) | 84.3 | 60.2 | 46.39 | 4.90 | 19.83 | 28.88 |
| (3) | 93.4 | 61.7 | 44.89 | 5.46 | 19.92 | 29.73 |
| (4) | 99.9 | 99.9 | 51.63 | 5.62 | 13.68 | 29.07 |
| (5) | 99.9 | 76.0 | 48.98 | 4.19 | 16.04 | 30.79 |
| (6) | 99.9 | 95.1 | 48.52 | 5.47 | 19.18 | 26.83 |
| (7) | 99.9 | 96.3 | 47.05 | 4.26 | 29.66 | 19.03 |
| (8) | 99.9 | 99.2 | 47.12 | 3.77 | 27.18 | 21.93 |

[13] H. Guinot and Bellier, *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 727.

water (1 g polymer : 100 ml distilled water) during 30 min. under stirring, then the polymer was filtered and subjected to a renewed extraction with 100 ml boiling water, and then filtered. The procedure was repeated until the washing water gave no residue after evaporation. In general 2 or 3 extractions with warm water were sufficient.

After the last extraction, polymers were dried at room temperature on $P_2O_5$ in vacuum. The samples prepared in this way were used for all the determinations : elemental analysis, IR spectra, solubilities, melting points, etc.

In Table 3 we give the amounts of pyrolysed polymers left after washing with cold and warm water and the elemental analysis.

The melting points of all pyrolysed polymers exceed 360°C.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 611–616 (1968)

# GROWTH-REGULATING POLYMERS. III[*]

## THE CHLORINATION OF POLY[(*p*-VINYLBENZYL) DIMETHYL-β-HYDROXYETHYLAMMONIUM CHLORIDE] WITH THIONYL CHLORIDE

M. DIMA and I. PETRARIU

Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Jassy, Aleea Ghica Vodă, 41 A

*Received September 28, 1967*

Thd chlorination reactions of poly[(*p*-vinylbenzyl)dimethyl-β-hydroxyethyl-ammonia chloride] I, with thionyl chloride were studied and a new derivative was obtained, namely poly-[(*p*-vinylbenzyl-β-chloroethylammonia chloride] II. The reaction was achieved in a heterogeneous medium and a 99 % substitution of the group OH for chlorine was obtained.

The use of amines, especially of the quaternary ammonium bases as growth regulating materials, is fairly recent.

Thus in 1949 Mitchell, Wirwille and Weil [1] signal out the growth regulating effects of the nicotine compounds, and between 1950 and 1959 a still higher series of quaternary ammonium compounds are studied, which prove to be very active for certain species of plants. [2–5]

Approximately at the same time the physiological action of a class of amines of the triazyl and triazole series is studied and used as weed-killers and defoliators [6,7] of high efficiency. Hydrazine derivatives of the β-phenylhydrazine propionytrilium [8] type are also studied.

In 1959 a new ammonium quaternary product — Amo 1618 [9] — was also synthetized and experimented.

In 1960 Tolbert [10] synthetized a new growth-regulating substance namely the trimethyl-β-chloroethylammonia or choline chlorchloride known in literature under the sign CCC. Since 1960 numerous papers have appeared in the speciality literature dealing exclusively with the physiological and morphological changes in plants subsequently to their treatment with CCC in different concentrations.

---

[*] Second Part: *Rev. Roumaine Chim.* (under print)

[1] J. W. Mitchell, J. W. Wirwille and L. Weil, *Science*, **110**, 252 (1949).

[2] J. W. Wirwille and J. W. Mitchell, *Botan. Gaz.*, **111**, 491 (1950).

[3] P. C. Marth, W. H. Preston and J. W. Mitchell, *Botan. Gaz.*, **115**, 200 (1953).

[4] U.S.A. Patent 2, 734, 815, *Chem. Abstr.*, **50**, 8960 (1956).

[5] U.S.A. Patent 2, 749, 227, *Chem. Abstr.*, **50**, 13, 361 (1956).

[6] E. W. Hauser and J. J. Thompson, *J. Agric. Food. Chem.*, **2**, 680 (1959).

[7] J. M. F. Leaper and J. R. Bishop, *Research*, **8**, 40 (1955).

[8] U.S.A. Patent 2, 792, 296 *Chem. Abstr.*, **51**, 14, 196 (1957).

[9] C. F. Krewson, J. W. Wood, W. C. Wolfe, J. W. Mitchell and P. C. Merth, *J. Agric. Food. Chem.*, **7**, 264 (1959).

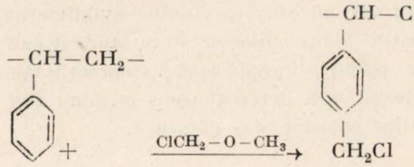
[10] N. E. Tolbert, *J. Biol. Chem.*, **235**, 475 (1960).

In order to ascertain the extent to which the physiological activity of the CCC is modified by its structural change, one has proceeded to a series of substitution reaction and in the first place to the substitution of a methyl radical for a macromolecular radical of the polyvinylbenzyl type.

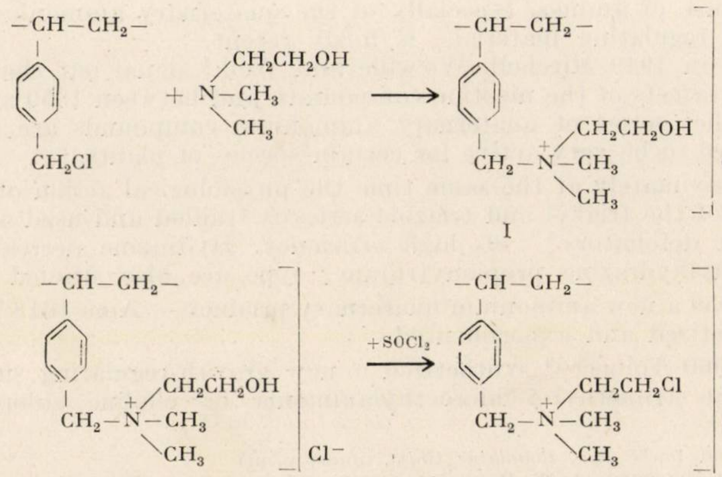
In the present paper one has studied the optimum synthesis conditions of the [(*p*-vinylbenzyl)dimethyl-β-hydroxyethyl-ammonia chloride] type electrolyte and the chlorination reaction of this polyelectrolyte in different organic solvents, as well as the changes which take place in the styrene macromolecular chain.

The synthesis has been achieved through the chloromethylation of the polystyrene, amination of the chloromethylated polystyrene and its chlorination by thionyl chloride.

The general reactions should be :

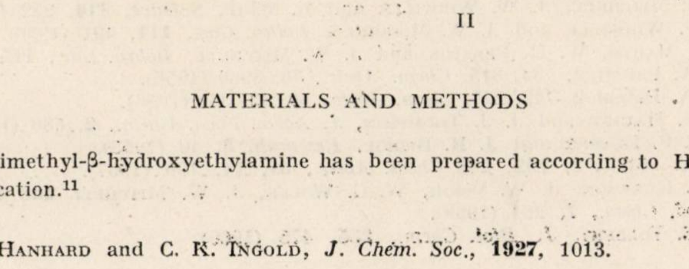


(1)



(2)

I



(3)

II

## MATERIALS AND METHODS

The dimethyl-β-hydroxyethylamine has been prepared according to Hanhard's and Ingold's indication.[11]

---

[11] W. Hanhard and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 1013.

The thionyl chloride employed (Loba-Chemie, Wien, Fischamend) was redistilled before use, and the b.p. 75.7 fraction taken.

The monochlormethylether was prepared according to the method described by Pepper and Paisley.[12] The fraction with b.p. 58—60°, $n_D^{25}$ = 1.3949 obtained by redistillation of the resulting product has been used.

Tin chloride dehydrated through melting has been used as a catalyzer in the chloromethylation reaction of the polystyrene, and its solubilisation in monochlormethylether has been carried out under the action of a flow of dry HCl.

*Preparation of the polystyrene.* The polystyrene has been prepared through polymerisation in suspension, in water, using as emulgator agent bentonite and polyvinyl alcohol, as polymerisation initiator benzoyl peroxide, a reaction temperature of 80—90°, and a reaction duration of 8 hours. The molecular weight of the purified polymer determined through the viscosimetric method (Ubbelohde with suspension level) was of 17.160.

*Obtainment of poly*[(p-*vinylbenzyl) dimethyl-β-hydroxyethylammonia-chloride*]. The polystyrene, synthetized as above, was chloromethylated according to indications found in literature[13] (with monochloromethylether in the presence of $ZnCl_2$ to a content of 27.1 % Cl, which shows a 116.2 % conversion degree of the aromatic nucleus (reaction (1)).

*Amination of the chloromethylated polystyrene.* This amination has been carried out at room temperature in dioxane, the chloromethylated polystyrene and the dimethyl *p*-hydroxyethylamina being taken in a 1 : 2 ratio. The resulting product, dryed in vacuum to eliminate the solvent and the excess amine is purified by solving anhydrous methanol and precipitating in anhydrous ether (reaction 2). The chlorine content of the aminated product is 13.51 % against 14.66 % theoretical value, which shows a 92.15 % conversion degree supposing that the amination takes place exclusively in the *para*-position, since in the *ortho*-chloromethylated positions the amination would not be possible owing to the steric hindrance.

*The preparation of poly*[(p-*vinylbenzyl)dimethyl-β-chlorethylammonia chloride*]. The reaction took place in a 500 ml flask with anhydrous benzene as reaction medium and the finely minced polymer to which the chlorination agent thionyl chloride, is added. The molar ratio polymer type I :$SOCl_2$ is 1 : 15. The reaction conditions : 40° during 5 hours. The substitution of the OH group for the polymer by Cl takes place. After chlorination the polymer is separated by filtering, washed with benzene to eliminate $SOCl_2$ and then dryed in vacuum at 40°. The product analysed contains 23.86 % chlorine which gives a conversion degree of 99.04 % taking into account that only 92.15 % of the chloromethylated polymer has been aminated.

The substitution of the group OH for Cl has been also proved by the IR spectrum.

In the chlorination reactions the following solvents have been used : benzene on metallic sodium dehydrated, carbon tetrachloride and tetrahydrofuran stabilized for UCb analysis.

For the calculation of the percentage of OH groups replaced by Cl, two analyses of each sample have been made, the first through Schöniger's method by burning thus determining the total chlorine in the polymer, — and the other by directly solving the polymer in water and by chlorine titration of the solution using the potentiometric method, in order to obtain the value of the ionically bound Cl. The difference between the total chlorine and the ionic one, indicated the Cl which has replaced the OH group.

The IR spectra have been achieved with a UNICAM SP-200 Spectrophotometer. The preparation of the samples for analysis was made by pelletting with potassium bromide.

---

[12] K. W. Pepper and H. M. Paisley, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 4097.
[13] G. D. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2686 (1952).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

To find the optimum chlorination conditions of the type I polymer, one has studied in the first place the degree of substitution of the OH group for Cl, function of time for molar ratios, polymer type I : $SOCl_2$ of 1 : 2, respectively 1 : 15 (fig. 1).

The reaction temperature was 40° ; in this way the degradation of the aminated polymers has been avoided, a fact already mentioned in literature.[14]

Since the reaction occurs in a heterogeneous medium an effective stirring of the reaction medium and a very high degree of mincing of the polymer submitted to chlorination was necessary. As results from figure 1 it is better to use a molar ratio – polymer type 1 : $SOCl_2$ of 1 : 15 obtaining in this way a conversion degree of 99.04% for a reaction time of only 5 hours. Using a molar ratio of 1 : 2 one obtained a transformation degree of only 56% for the same interval.

From figure 2 it also results that the conversion degree is the highest when one works with molar ratios of 1 : 10 respectively 1 : 15 in anhydrous benzene as well as in $Cl_4C$.

If the reaction is carried out in stabilized tetrahydrofuran the substitution degree of the group OH for Cl takes place in a smaller proportion, reaching the value of 39% after 5 hours with a molar ratio 1 : 15. It is therefore advisable that the chlorination reaction should take place in anhydrous benzene or in carbontetrachloride.

The variation of the conversion degree *versus* temperature (fig. 3) has been studied simultaneously giving the following results : an optimum degree of transformation takes place till 50°, the range in which the polymer is not thermically affected.

The IR spectra of the chlorinated products do not show any possible degradation during chlorination. The spectra of the chlorinated products both at 40° and 70° are nearly identical.

However the viscosity of the aqueous polymer solutions decreases with the increasing in the chlorination temperature ; this can be due either to the modification in the molecular shape or to a possible breaking of the macromolecular chain. The same was remarked in a series of macromolecular quaternary ammonium compounds obtained from the chloromethylated polystyrene and different tertiary amines. The results of a physico-chemical study of the solutions of the polmyers will be reported somewhere else.

At the same time with elemental analysis that supports an OH-substitution for Cl up to 99%, the chlorination was followed spectrometrically. The chlorinated products show a relatively intense absorption band at 660 $cm^{-1}$ which is missing in the spectrum of the initial product, due to the substitution of the OH-groups for Cl.

All the obtained products, both the polymer of type I and those chlorinated in different proportions, are completely soluble in water methanol and ethanol.

---

[14] I. Petrariu and J. Stamberg, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 798 (1957).

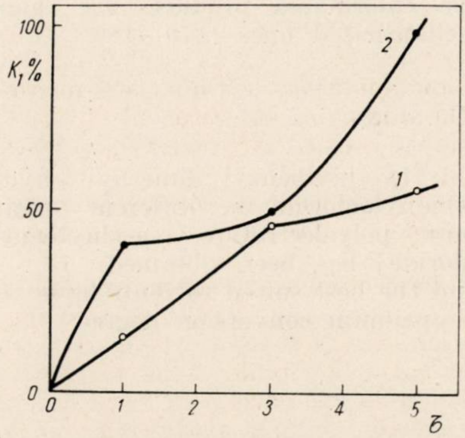


Fig. 1. — Influence of the chlorination duration on the degree of conversion. *1*, molar ratio of type I polymer: $SOCl_2$ of 1:2; *2*, 1:15. $K_1$ % = conversion of theoretical value; τ = = reaction time in hours. Reaction conditions: temperature 40°, reaction medium, benzene.

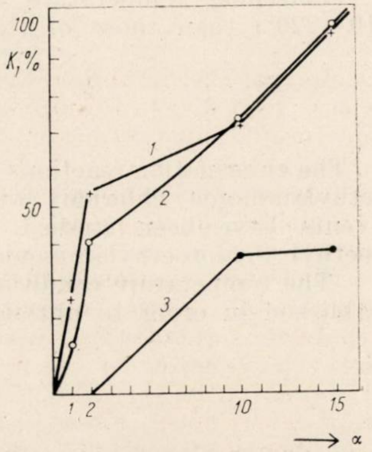


Fig. 2. — Variation of conversion degree *versus* molar ratio, type I polymer: $SOCl_2$. $K_1$ = % conversion of theoretical value; α = $SOCl_2$ mol for 1 polymer type I mol; *1*, chlorination in benzene; *2*, chlorination in carbon tetrachloride; *3*, chlorination in stabilyzed tetrahydrofuran. Reaction conditions: temperature 40°, 5 hours.

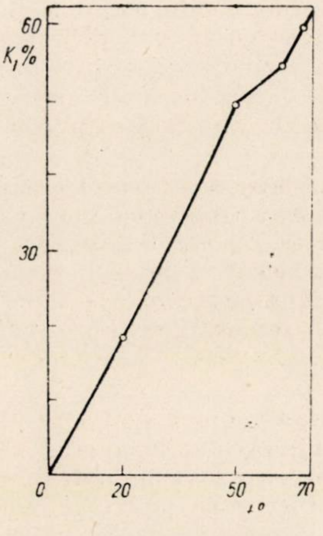


Fig. 3. — Variation of the conversion degree *versus* temperature. $K_1$ = % conversion of theoretical value. Reaction conditions: 5 hours, molar ratio type I polymer: $SOCl_2$ of 1:2.

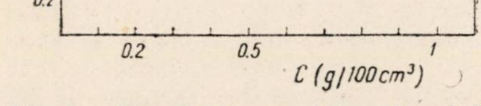


Fig. 4. — Viscosity curves of type I and II polymer solutions. *1*, unchlorinated polymer type I; *2*, chlorinated polymer at 40°; *3*, chlorinated polymer at 70°.

Softening temperature of the chlorinated products are higher (210—220°) than those of the unchlorinated ones (170—180°).

## CONCLUSIONS

The chlorination reactions of poly[(*p*-vinylbenzyl) dimethyl-β-hydroxyethylammonia chloride] with thionylchloride in different organic solvents have been studied. A new polyelectrolyte [(*p*-vinylbenzyl) dimethyl-β-chloroethylammonia chloride] has been obtained.

The temperature conditions and the best suited solvents have been established in order to obtain the optimum conversion degree.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 617–624 (1968)

# PHYSICO-CHEMISTRY OF POLYMERS. VII *)

## VISCOSIMETRIC STUDIES ON ACRYLIC ACID – METHACRYLIC ACID COPOLYMERS

ADELHEID ROMAN and IOAN SCONDAC

Faculty of Chemistry, University of Craiova, Calea București, 165

*Received September 28, 1967*

A viscosimetric study has been undertaken on acrylic acid–methacrylic acid copolymers, determining the $A$ and $B$ constants of the Fuoss equation, the intrinsic viscosity at different ionic strength $m$, $[\eta]_{m=0}$ ; $[\eta]_{m=\infty}$ ; $[\eta]_{m}$, the constant $K_w$ of Fikentscher's equation, etc. Pals' and Hermans' extrapolation method has been applied to this viscosimetric study.

In this paper a viscosimetric study on acrylic acid–methacrylic acid (AA–MA) copolymers has been undertaken from the viewpoint of the polymers concentration influence and the saline effect on the reduced viscosity, $Z \equiv \eta_{sp}/C = f(C)$ with the aim of determining some characteristic constants of this type of ionogenic polymers.

### RESULTS AND DISCUSSIONS

The experimental data regarding the variation of the reduced viscosity function of the polymers concentration $Z \equiv \eta_{sp}/C = f(C)$ shown in figure 1 demonstrate, as it was to be expected, that, owing to their structure, the copolymers AA–MA behave like ionogenic polymers.

The ionogenic polymers of the acrylic (methacrylic) acid-N-vinyl-2-pyrrolidone [1, 2] type, as well as other polymers studied by Butler, Robins and Shooter,[3] Sakurada and Ise,[4] Quadrat and Bohdanecky,[5] Liberti and Stivala [6] have had an analogous comportment.

---

*) Papers I—VI have been published under the title "Polymers with reactive groups" in *Rev. Roumaine Chim.*

[1] I. Scondac, Adelheid Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1333 (1966).

[2] I. Scondac, Adelheid Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1011–1020 (1967).

[3] J. A. V. Butler, A. B. Robins and K. V. Shooter, *Proc. Roy. Soc.*, **A 241**, 299 (1957).

[4] I. Sakurada and N. Ise, *Makromol. Chem.*, **40**, 126 (1960).

[5] Q. Quadrat and M. Bohdanecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 2449 (1964); **29**, 2469 (1964).

[6] P. A. Liberti and S. S. Stivala, *J. Polymer Sci.*, **B 4**, 2 (1966).

The function $Z \equiv \eta_{sp}/C = f(C)$ can be described either by equation (1) or (2).

$$Z \equiv \eta_{sp}/C = A\,(1 + B\sqrt{C}) + D \tag{1}$$

$$Z \equiv \eta_{sp}/C = A\,[1 + B\,(\sqrt{C} - kC)] \tag{2}$$

where $A$, $B$, $D$, $k$ are constants and $C$ is the concentration of the polymer (g/100 ml).

The linearization test of these equations applied to the AA–MA copolymers, in the concentration range considered by us $(0 \leqslant C \leqslant 0.5)$ has shown that equations (1) and (2) particularize to a single equation (3) in which $D = k = 0$ (fig. 1)

$$Z \equiv \eta_{sp}/C = A\ /\ (1\ +\ B\sqrt{C}) \tag{3}$$

The constants $A$ and $B$ are given in table 1.

*Table 1*

**$A$ and $B$ constants of Fuoss equation (3), the intrinsic viscosity $[\eta]$ and $K_W$ of acrylic acid – methacrylic acid (AA–MA) copolymers for the $\alpha = 0.35$ degree of neutralization**

| Type and chemical composition of the ionogenic polymer (% mol) | Parameters of Fuoss' equation (3) $Z \equiv \eta_{sp}/C = f(C) = A/(1 + B\sqrt{C})$ | | $[\eta]$ dl·g$^{-1}$ | $K_w$ |
|---|---|---|---|---|
| | $A$ | $B$ | | |
| AA–MA – 15 – 85 | 38.4 | 11.13 | 0.095 | 26.91 |
| AA–MA – 40 – 60 | 30.3 | 14.21 | 0.055 | 24.26 |
| AA–MA – 50 – 50 | 23.0 | 16.47 | 0.030 | 20.17 |

In another series of viscosimetric determinations the extrapolation method suggested by Pals and Hermans[7] has been used, a method also employed by other authors[1, 2, 8] which permits to obtain certain linear relationships in the study of ionogenic polymers.

For each copolymer (figure 2–4) one obtains a family of curves which can be rendered by the general equation (4)

$$Z \equiv \eta_{sp}/C = [\eta]_m + k^*[\eta]_m^2 \cdot C \tag{4}$$

in which the constant $k^*$ is proportional to $1/\sqrt{m}$ (table 2).

In the case of the AA–MA copolymers and for the neutralization degree $\alpha = 0.35$ equation (4) takes the particular form:

$$\text{AA–MA} - 15 - 85 \qquad \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_m + \frac{5.446}{\sqrt{m}} \cdot [\eta]_m^2 \cdot C \tag{5}$$

$$\text{AA–MA} - 40 - 60 \qquad \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_m + \frac{1.280}{\sqrt{m}} \cdot [\eta]_m^2 \cdot C \tag{6}$$

$$\text{AA–MA} - 50 - 50 \qquad \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_m + \frac{0.258}{\sqrt{m}} \cdot [\eta]_m^2 \cdot C \tag{7}$$

---

[7] D. Pals and T. Hermans, *Rec. Trav. chim.*, **71**, 433 (1952).

[8] A. Oth, *Bull. Soc. chim. belges*, **63**, 393 (1954).

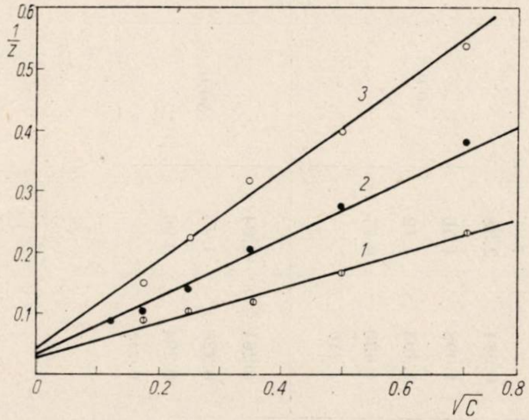


Fig. 1. — Test of Fuoss equation (3) for AA—MA copolymers : *1*, AA—MA — 15 — 85 ; *2*, AA—MA — — 40 — 60 ; *3*, AA—MA— 50 —50.

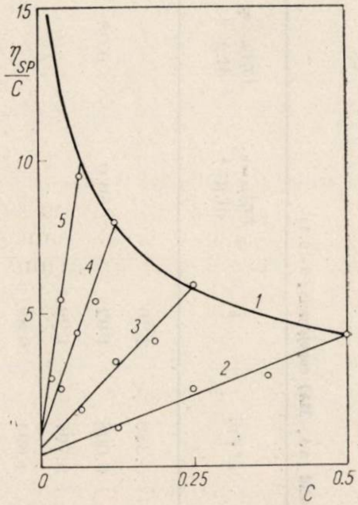


Fig. 2. — Reduced viscosity $\eta_{sp}/C$, function of $C$ (g/100 ml) concentration of AA—MA — 15 — 85, $\alpha = 0.35$ copolymer, at constant KCl concentrations : *1*, $C_{KCl} = 0.00$ M ; *2*, $C_{KCl} = 0.0210$ M ; *3*, $C_{KCl} = 0.0105$ M ; *4*, $C_{KCl} = 0.052$ M ; *5*, $C_{KCl} = 0.0026$ M.

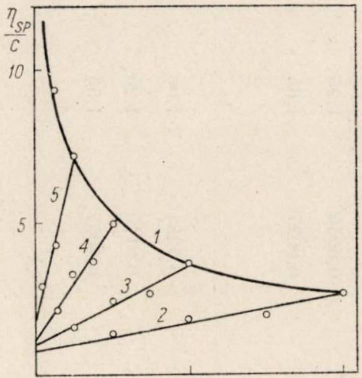


Fig. 3. — Reduced viscosity $\eta_{sp}/C$, function of $C$ (g/100 ml) concentration of AA—MA — 40 — 60, $\alpha = 0.35$ copolymer, at constant KCl concentrations : *1*, $C_{KCl} = 0.00$ M ; *2*, $C_{KCl} = 0.0220$ M ; *3*, $C_{KCl} = 0.0110$ M ; *4*, $C_{KCl} = 0.0055$ M ; *5*, $C_{KCl} = 0.0027$ M.

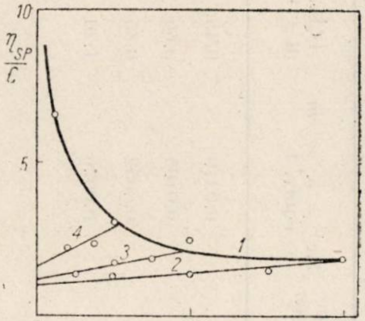


Fig. 4. — Reduced viscosity $\eta_{sp}/C$ function of c (g/100 ml) concentration of AA—MA— 50 — 50, $\alpha = 0.35$ copolymer, at constant KCl concentrations : *1*, $C_{KCl} = 0.00$ M ; *2*, $C_{KCl} = 0.0231$ M ; *3*, $C_{KCl} = 0.0115$ M ; *4*, $C_{KCl} = 0.0057$ M.

*Table 2*

**$[\eta]_{m=0}$, $[\eta]_{m=\infty}$ constants of Fuoss' equation (12) for acrylic acid – methacrylic acid (AA – MA) copolymers; $\alpha = 0.35$**

| Type and chemical composition of ionogenic polymer (% mol) | $Me^+ = K^+ = m$ equiv./l | $[\eta]_m$ dl.g$^{-1}$ | $a$ | $1/\sqrt{m}$ | $k^*\sqrt{m}$ | $b$ | $[\eta]_{m=0}$ dl.g$^{-1}$ | $[\eta]_{m=\infty}$ dl.g$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AA – MA – 15 – 85 | 0.0210 | 0.45 | 37.13 | 6.90 | 5.380 | 2.70 | 50.0 | 0.08 |
| | 0.0105 | 0.60 | 58.66 | 9.76 | 6.006 | 1.92 | | |
| | 0.0052 | 0.85 | 79.16 | 13.86 | 5.707 | 1.29 | | |
| | 0.0026 | 1.20 | 92.22 | 19.64 | 4.694 | 0.89 | | |
| | | | | | *5.446* | | | |
| AA – MA – 40 – 60 | 0.0220 | 0.78 | 6.64 | 6.74 | 0.984 | 2.38 | 50.0 | 0.36 |
| | 0.0110 | 1.00 | 10.48 | 9.54 | 1.098 | 1.56 | | |
| | 0.0055 | 1.25 | 19.00 | 13.49 | 1.408 | 1.12 | | |
| | 0.0027 | 1.65 | 31.40 | 19.26 | 1.630 | 0.77 | | |
| | | | | | *1.280* | | | |
| AA – MA – 50 – 50 | 0.0231 | 1.00 | 1.72 | 6.58 | 0.261 | 2.04 | 50.0 | 0.51 |
| | 0.0115 | 1.20 | 2.50 | 9.32 | 0.220 | 1.45 | | |
| | 0.0057 | 1.55 | 4.16 | 13.26 | 0.294 | 0.96 | | |
| | | | | | *0.258* | | | |

$$a = \frac{1}{[\eta]_m^2} \cdot \frac{d\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)}{d\,C}; \qquad b = ([\eta]_m - [\eta]_{m=\infty})^{-1}$$

Another characteristic constant of the ionogenic polymers is the intrinsic viscosity at indefinite ionic strength $[\eta]_{m=\infty}$. The determining of this constant is achieved by graphic or mathematic extrapolation of equation (8) for $1/\sqrt{m} \to 0$

$$[\eta]_m = [\eta]_{m=\infty} + K.1/\sqrt{m} \tag{8}$$

In the case of the AA—MA (figure 5), equation (8) becomes :

AA—MA — 15 — 85 $\quad [\eta]_m = 0.08 + 0.057.1/\sqrt{m}$ (9)

AA—MA — 40 — 60 $\quad [\eta]_m = 0.36 + 0.066.1/\sqrt{m}$ (10)

AA—MA — 50 — 50 $\quad [\eta]_m = 0.51 + 0.094.1/\sqrt{m}$ (11)

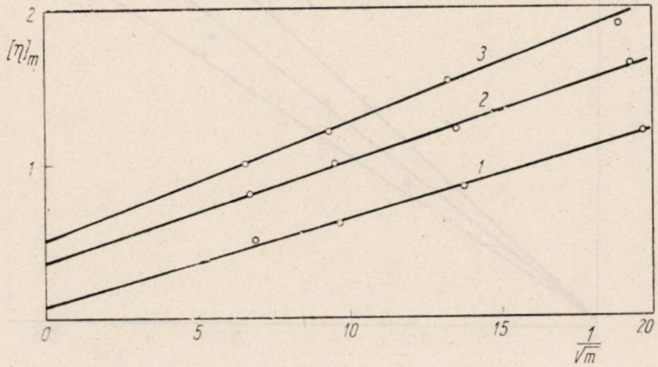


Fig. 5. — Intrinsic viscosity $[\eta]_m$, function of $m$ in KCl, for acrylic acid—methacrylic acid copolymers : *1*, AA—MA—15—85 ; *2*, AA—MA — 40 — 60 ; *3*, AA—MA—50 — 50.

The constant $K$ of equation (8), respectively (9), (10), (11) is approximately proportional to the degree of neutralization $\alpha$ (table 3).

*Table 3*

**$K, K'$ and $[\eta]_{m=\infty}$ constants of equation (8) for acrylic acid – methacrylic acid (AA – MA) copolymers**

| Type and chemical composition of ionogenic polymer (% mol) | Degree of neutralization $\alpha$ | $[\eta]_{m=\infty}$ | $K$ (eq.8) | $K/\alpha$ | $K'$ (eq.19) |
|---|---|---|---|---|---|
| AA—MA — 15 — 85 | 0.35 | 0.08 | 0.057 | 0.162 | 0.054 |
| AA—MA — 40 — 60 | 0.35 | 0.36 | 0.066 | 0.188 | 0.064 |
| AA—MA — 50 — 50 | 0.35 | 0.51 | 0.094 | 0.268 | 0.076 |

The characteristic constant $[\eta]_m$ can also be determined through extrapolation at null ionic strength by means of Fuoss' relationship :

$$[\eta]_m = [\eta]_{m=\infty} + \frac{[\eta]_{m=0} - [\eta]_{m=\infty}}{1 + B\sqrt{m}} \tag{12}$$

The calculation of the term $[\eta]_{m=0}$ of equation (12) can be achieved by graphic or mathematic extrapolation of the relationship $b = ([\eta]_m - [\eta]_{m=\infty})^{-1} = f(\sqrt{m})$ for $m \rightarrow 0$ (fig. 6, table 2).

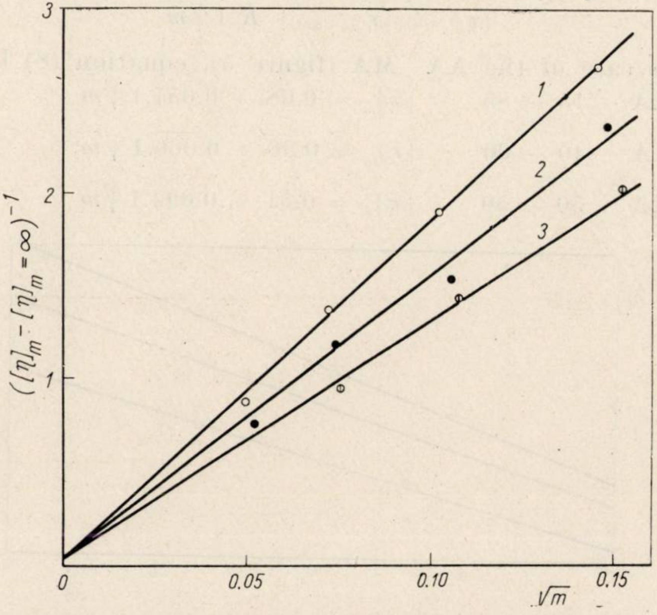


Fig. 6. — The amount $([\eta]_m - [\eta]_{m=\infty})^{-1}$ function of concentration $m$ in KCl for the acrylic acid—methacrylic acid copolymers ; *1*, AA—MA—15—85 ; *2*, AA—MA—40—60 ; *3*, AA—MA—50—50.

In the case of the copolymers AA—MA, the general equation (12) takes the form :

AA—MA — 15 — 85 $$[\eta]_m = 0.080 + \frac{50.0 - 0.080}{1 + 925\sqrt{m}} \qquad (13)$$

AA—MA — 40 — 60 $$[\eta]_m = 0.360 + \frac{50.0 - 0.360}{1 + 775\sqrt{m}} \qquad (14)$$

AA—MA — 50 — 50 $$[\eta]_m = 0.510 + \frac{50.0 - 0.510}{1 + 655\sqrt{m}} \qquad (15)$$

One notices that for the case $m \rightarrow \infty$, equations (12) — (15) lead to equations (8) — (11) :

AA—MA — 15 — 85 $K' = 50.0/925 = 0.054$ (16)

AA—MA — 40 — 60 $K' = 50.0/775 = 0.064$ (17)

AA—MA — 50 — 50 $K' = 50.0/655 = 0.076$ (18)

or in general

$$K \simeq K' = [\eta]_{m=0}/B \tag{19}$$

For the copolymers AA—MA one has obtained the linear relationship $\eta_{sp}/C = f(C)$ in the presence of KCl 0.50 M (fig. 7).

In figure 8 the dependence of the constant $K_w$ of Fikentscher's* equation on the intrinsic viscosity is represented.

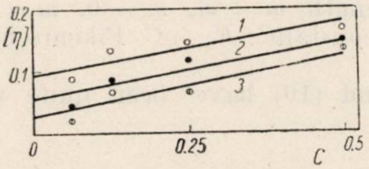


Fig. 7. — Reduced viscosity $\eta_{sp}/C$, function of concentration $C$(g/100 ml) in KCl 0.50 M, for the acrylic acid—methacrylic acid copolymers: *1*, AA—MA — 15 — 85; *2*, AA—MA — — 40 — 60; *3*, AA—MA — 50 — 50.

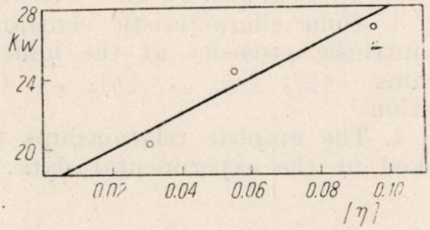


Fig. 8. — The quantity $K_w$ (Fikentscher's equation) function of intrinsic viscosity $[\eta]$ of acrylic acid—methacrylic acid copolymers.

## EXPERIMENTAL

The viscosimetric determinations have been carried out with the Ubbelohde viscosimeter at 25° with a draining time for the water of 180 s.

Pals' and Hermans' method, applied also by Oth[8], starts from aqueous polymer solutions (minimal ionic strength) of $C$ (g/100 ml) concentration which are diluted with a neutral salt (KCl) solution with the following concentration:

$$m = \alpha \cdot C \cdot \frac{10}{M}$$

in which:

$m$ = represents the equivalent concentration in $Me^+$ ions calculated as to have the macroion surrounded constantly by a $Me^+$ ion concentration ($Me^+ = K^+$)

$\alpha$ = the degree of neutralization,

$C$ = the concentration of the polymer, g/100 ml,

$M = 10^{-2}\,(x \cdot M_X + y \cdot M_X)$,

where:

$M_X$ = is the molecular weight of acrylic acid

$M_Y$ = the molecular weight of methacrylic acid

$x$, $y$ = the number of units of acrylic acid, respectively methacrylic acid to 100 units (% mol)

---

* $\log \eta_{rel}/C = 75\,K_w^2\,(1 + 1.5\,KC) + K_w$

## CONCLUSIONS

The viscosimetric studies of the AA$-$MA copolymers have led to the following conclusions :

1. The reduced viscosity $\eta_{sp}/C$ submits to the linearization test of equation (3).

2. The extrapolation method suggested by Pals and Hermans in order to obtain linear relationships for the function $Z \equiv \eta_{sp}/C = f(C)$ may be applied also to the AA$-$MA copolymers.

3. Some characteristic constants have been determined, such as : the intrinsic viscosity at the ionic strength $m = m$, $m = 0$, $m = \infty$, meaning $[\eta]_m$; $[\eta]_{m=0}$; $[\eta]_{m=\infty}$; the constant $K_w$ of Fikentscher's equation.

4. The empiric relationships (3) and (10) have been quite well checked by the experimental data.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 625–629 (1968)

# SOME PROPERTIES OF ELECTROLYTICALLY GENERATED CETYLTRIMETHYLAMMONIUM AMALGAM, A METALLIC-COVALENT SURFACE AGENT

CRISTINA BRATU and ALEXANDRU T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

*Received December 27, 1967*

The polarographic and preparative electroreductions of cetyltrimethylammonium bromide in acetonitrile afford cetyltrimethylammonium amalgam which lowers the surface tension of mercury illustrating a different (metallic—covalent) type of surface-active agent than the usual (polar—covalent) type.

## INTRODUCTION

All surface-active agents known so far have molecules with one or more ionic or strongly polar end- or middle-groups, attached to a long-chain aliphatic or aliphatic—aromatic grouping. The latter grouping has affinity for, and is miscible with, non-ionic solids or liquids, whereas the former groups are soluble in polar liquids such as water. It is a necessary condition for the molecules of surface-active agents to possess this dual ionic plus covalent nature (e.g. formula I).

Considering that the metallic bond represents the third type of chemical bond, it is natural to raise the question whether two or more kinds of surface-active agents could exist, namely metallic plus covalent (e.g. II) and metallic plus ionic (e.g. III). If the covalent and ionic or polar groupings can have the structures common to the usual (ionic plus covalent) surface-active agents, what could be the nature of the "metallic" part of the molecule? Apparently there is one answer only to this question, namely a free radical with the unpaired electron in an *s*-orbital, such as ammonium or oxonium (and possibly also phosphonium or sulphonium). Thus the three theoretically possible types of surface-active agents are illustrated by the formulas below.

$H_3C-(CH_2)_{14}-COO^{\ominus}Na^{\oplus}$ I

$H_3C-(CH_2)_{15}-\dot{N}(CH_3)_3$ II

$Na^{\oplus}\overset{\ominus}{O}CO-CH_2-\dot{N}(CH_3)_3$ III

It is the purpose of the present paper to discuss the metallic plus covalent type of molecule II, cetyltrimethylammonium.

The ammonium amalgam is easily obtained from cold aqueous or alcoholic solutions of ammonium salts by chemical reduction with sodium amalgam,[1] or by electrochemical reduction on a mercury cathode.[2] At low temperature, ammonium amalgam can be conserved for short periods so that its physical properties can be determined,[3] the reduction reactions studied,[4] and its decomposition, alone or with water, investigated.[5]

Though the electrolytical formation of ammonium amalgam leads to colloid peptization of the mercury cathode,[2, 6] the absence of organic groups attached to the nitrogen atom does not lead to surface agents.

Despite the fact that ammonium amalgam has been known since about 1810,[1] alkyl-substituted ammonium amalgams have begun to be investigated much later, in 1890—1900.[7] By electrolysis of tetramethylammonium chloride in ethanol at —15° McCoy and Moore[8] obtained at the mercury cathode a crystalline tetramethylammonium amalgam, which however was less stable than ammonium amalgam and decomposed at temperatures above 0° yielding free methyl radicals which could be evidenced[9] by tellurium mirror techniques. Various other solvents were tested[10-13] (liquid ammonia dissolves tetraalkylammonium, like the alkali metals, affording blue solutions[13] and no amalgam; the decomposition of the blue tetraalkylammonium solutions leads to trialkylamine and alkane[13]). The analysis of the solid tetramethylammonium amalgam[10] indicates that it contains $11 \pm 1$ atoms of mercury per one $NMe_4$ group. It is noteworthy that mercury undergoes a spontaneous emulsification on electrolysis in aqueous solutions containing tetramethylammonium salts.[6,14]

Despite a controversial report[15] denying the existence of tetraalkylammonium amalgams, such amalgams could be obtained by polarographic or macroscale electroreduction by various other investigators.[16-21]

---

[1] T. J. Seebeck, *Ann. Chim. (France)*, **66**, 191 (1808); J. J. Berzelius and M. M. Pontin, *Gilb. Ann.*, **36**, 261 (1810).

[2] R. J. Johnston and A. R. Ubbeholde, *J. Chem. Soc.*, **1951** (1731); *Proc. Roy. Soc.*, **A 206**, 275 (1951).

[3] M. J. Boehm, *Diss. Abstr.*, **15**, 984 (1955).

[4] S. Takagi, T. Ueda and T. Sakaguti, *J. Pharm. Soc. Japan*, **58**, 938 (1938); *Chem. Abstr.*, **33**, 2113 (1939) and previous papers in the series.

[5] A. J. Dreyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2594 (1934).

[6] G. Wolff and M. von Stackelberg, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 3989 (1965).

[7] M. Leblanc, *Z. physik. Chem.*, **5**, 467, 477 (1890); F. Crotogino, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.*, **7**, 648 (1900/1901).

[8] H. N. McCoy and W. C. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 273 (1911); H. N. McCoy and F. L. West, *J. Phys. Chem.*, **16**, 261 (1912).

[9] G. B. Porter, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 760.

[10] Von G. Brauer and G. Düsing, *Z. anorg. allg. Chem.*, **328**, 154 (1964).

[11] H. Kulke, Diplom-thesis, Giessen, 1954, cited in ref. 10.

[12] W. Palmaer, *Z. Elektrochem.*, **8**, 729 (1902); H. H. Schlubach, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 1689 (1920).

[13] D. A. Hazlehurst, A. K. Holliday and G. Pass, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4653.

[14] D. Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **4**, 480 (1932).

[15] Z. S. Yofa, A. N. Frumkin and E. A. Maznicheva, *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 2042 (1957).

[16] H. Jedlicka, *Z. Naturforsch.*, **4a**, 301 (1949).

[17] M. Finkelstein, R. C. Petersen and S. D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2361 (1959); S. D. Ross, M. Finkelstein and R. C. Petersen, *ibid.*, **82**, 1582 (1960).

[18] C. J. Nyman, J. L. Ragle and P. F. Linde, *Analyt. Chem.*, **32**, 352 (1960).

[19] J. S. Mayell and A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 421 (1963).

[20] B. S. Southworth, R. Osteryoung, K. D. Fleischer and F. C. Nachod, *Analyt. Chem.*, **33**, 208 (1961).

[21] J. D. Littlehailes and B. J. Woodhall, *Chem. Comm.*, **1967**, 665.

With tetraethylammonium [6] the behaviour is similar. Interestingly, trimethylethylammonium amalgam has been reported to be less stable than tetramethylammonium amalgam.[10,11] For the purpose of the present discussion, of greater interest are amalgams of long-chain ammonium compounds. When this work started, only one paper [20] had been published on the electroreduction of cetyltrimethylammonium salts. After the beginning of this work, a preliminary note [21] reported electrochemical and chemical methods for the preparation of quaternary ammonium amalgams, including cetyltrimethyl- and dodecyltrimethyl-ammonium. Thus we are prompted to describe the results of our investigations, obtained so far.

## EXPERIMENTAL PART

*Apparatus*. The electrolytic cell for preparative electrolysis (fig. 1) was similar to that employed by Brauer and Düsing. [10]

The cathode was formed by a mercury layer (30 g) on the Jena G-1 sintered glass membrane which had an area of 4 cm$^2$. As anode a graphite rod with a diameter of 8 mm was employed, separated from the anode by 1 cm distance. This interval contained a sintered glass membrane G 4 – Jena.

In polarographic studies, for varying the potential of the dropping mercury electrode, a Heyrowsky LP-55 type polarograph was used. The capillary had a radius r = 19 μm. The eight of the mercury column was 50 cm, the dropping time was 3 seconds at 0 volts and the roplet rate was 9 mg per second in 0.1 N potassium chloride at 25°.

The temperature of the solution was maintained at –15° by external cooling of the cell. Oxygen was removed from the solution before starting the electrolysis, by a stream of purified nitrogen.

*Reagents*. The solvent was "Reanal" acetonitrile, dried over potassium carbonate and distilled from phosphorus pentoxide. Doubly distilled mercury (Merck) was employed for the electrolysis.

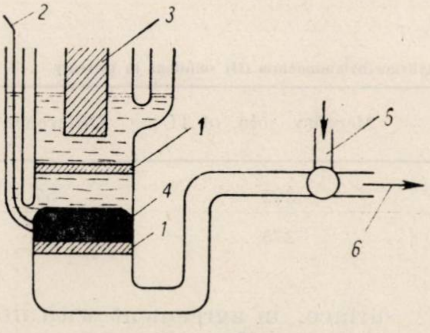


Fig. 1. — Electrolytic cell for preparative electrolysis

*1*, sintered glass membrane; *2* ,platinum wire; *3*, graphite anode; *4*, mercury pool cathode; *5*, to vacuum; *6*, to nitrogen.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

For the electrolytical reduction of cetyltrimethylammonium amalgam, the best solvent was considered to be acetonitrile, since it presents excellent electrical properties (dielectric constant 38.8 at 25°), it dissolves inorganic salts and organic compounds, and is at the same time a non-dissociating liquid.

$$\underset{\text{IV}}{H_3C-(CH_2)_{15}-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \quad Br^{\ominus}} \xrightarrow[-Br]{+e^{\ominus}} \underset{\text{II}}{H_3C-(CH_2)_{15}-\dot{N}(CH_3)_3}$$

A saturated solution (ca. 0.05 molar) solution of cetyltrimethylammonium bromide (IV) in acetonitrile was electrolyzed preparatively in the cell shown in figure 1. The solution was degassed by a stream of purified nitrogen, cooled at −15°, then electrolyzed at a constant potential of 80 V, with a current density of 60 mA/cm$^2$. The mercury surface became rapidly covered by a porous black layer and the solution acquired a yellow colour, due probably to elementary bromide. After 30 min. the electrolysis was discontinued, the mercury was sucked by vacuum, and the remaining black amalgam was washed twice with cold ethanol. The elementary analysis (Found : C, 13.96 ; H, 2.35 ; N, 1.42 ; Hg, 80.8. $C_{19}H_{42}N.Hg_7$ requires : C, 13.51 ; H, 2.51 ; N, 0.83 ; Hg, 83.15%) indicates in the solid product about seven mercury atoms per molecule of cetyltrimethylammonium. This is a lower value than that found by Littlehailes and Woodhall.[21] At temperatures above 0° the amalgam decomposes gradually becoming grey and leading to the appearance of mercury droplets.

The surface tension $\gamma$ and the emulsification of mercury were followed polarographically at the dropping mercury electrode.

The surface tension $\gamma$ was determined by weighing ($w$) a counted number ($n$) of droplets, and applying the formula $\gamma = w/2\,\pi\, rn$, where $r$ is the radius of the capillary tube. The potential of the cathode was registered relatively to the saturated calomel electrode. The behaviour of the mercury droplets was followed visually with a bifocal microscope, at various potentials.

The surface tension of pure mercury in a saturated acetonitrile solution of cetyltrimethylammonium bromide is 8% lower than in pure acetonitrile, as seen from the first row in table 1. This is due to adsorption of ammonium ions on the mercury surface, in agreement with literature data for the interface mercury-water.[22] Amalgam-containing mercury has a still lower surface tension, both in acetonitrile and in acetonitrile containing cetyltrimethylammonium bromide. The reduction of the surface tension is in both cases of 18% relatively to pure mercury. This result clearly indicates the surface-activating effect of cetyltrimethylammonium amalgam, relatively to the mercury-cetonitrile interface.

*Table 1*

**Surface tensions $\gamma$ (in dyne/cm) of mercury and cetyltrimethylammonium (II) solutions in mercury**

| Solvent | Mercury | Mercury soln. of II | Difference |
|---|---|---|---|
| Acetonitrile | 362 | 305 | 57 |
| 0.05 M Acetonitrile soln. of IV | 334 | 275 | 59 |

A confirmation of this effect is afforded by the observation of the mercury droplets emerging from the capillary at various potentials. As shown in figure 2, on increasing the negative potential, the droplet becomes smaller, hence the drop time decreases. At very negative (lower than −2.8 V) potentials mercury flows from the capillary without forming droplets.

---

[22] S. Vavricka, L. Nemec and J. Koryta, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 947 (1966).

When the potential attains —4.0 V *vs.* SCE in a few seconds a foam of tiny mercury droplets adhering to the capillary can be observed. The formation of this emulsion increases as the electrolysis is continued at this potential. After the tension is brought back to zero, the emulsion begins to decompose, the foam falls from the capillary in the mercury anode pool, and the mercury begins to drop normally.

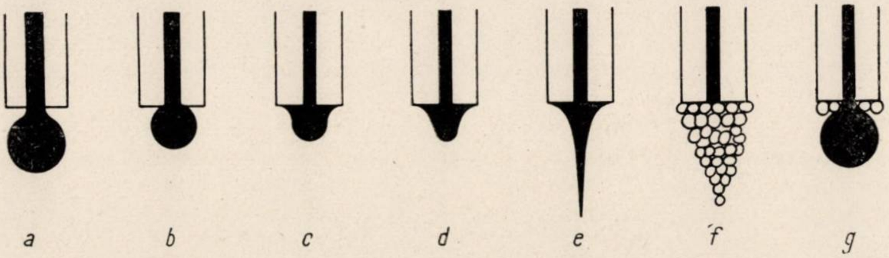


Fig. 2. — Aspect of the mercury droplets at the following negative tensions (V *vs.* SCE) : *a*, 0 ; *b*, 2.4 ; *c*, 2.6 ; *d*, 2.8 ; *f*, 4.0 ; *g*, from *f*, back to 0 volts.

Should more stable amalgams of type II or III be available for treating metallic surfaces, a new approach to the problem of metal corrosion and treatment of metallic surface would be possible.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 631–636 (1968)

# COMBINAISONS MOLÉCULAIRES DE L'ISOMÈRE β DE L'HEXACHLORCYCLOHEXANE

MARIA IONESCU et S. MAGER

Université « Babeş-Bolyai », Chaire de chimie organique, Cluj,
Institut pédagogique, Chaire de Chimie, Cluj, str. Arany János, 11

*Reçu le 18 septembre 1967*

On décrit les premières combinaisons moléculaires de l'isomère β de l'hexachlorcyclohexane, obtenues à l'aide du chlorhydrate et du bromhydrate de pyridine et du chlorhydrate de α-picoline et de quinoléine. Dans la partie introductive on a recensé d'une part la littérature concernant les combinaisons moléculaires des isomères de l'hexachlorcyclohexane et d'autre part la littérature concernant les combinaisons moléculaires du chlorhydrate, du bromhydrate et de l'iodhydrate de pyridine avec de diverses substances organiques. Dans la partie expérimentale on présente une nouvelle méthode très simple et avantageuse (dans les conditions de ce travail) pour l'obtention du chlorhydrate de pyridine et une méthode pour l'obtention du bromhydrate de pyridine.

Pendant les recherches entreprises sur le problème de la séparation des isomères de l'hexachlorcyclohexane (HCH) et de l'utilisation des isomères inactifs de celui-ci, nous avons obtenu quelques combinaisons moléculaires de l'isomère β avec des sels de quelques-unes des bases organiques avec les hydracides des halogènes.

On connaît dans la littérature des combinaisons moléculaires de l'isomère γ,[1-6] parmi lesquelles celles avec le dioxanne, le carbonate de méthyle et l'acide anthranilique sont utilisées pour l'obtention de l'isomère γ pur des mélanges dans lesquels cet isomère se trouve en concentrations d'au moins 75–80%.

On connaît aussi des combinaisons moléculaires de l'isomère δ,[5,6] mais on ne cite pas dans la littérature des combinaisons des isomères α, β, ε.

En ce qui concerne les sels de la pyridine avec les hydracides des halogènes, on connaît quelques combinaisons moléculaires du chlorhy-

---

[1] G. Thönnessen, D. B. P. Anm. R 6032 Kl, 120 (1951); D. B. P. Anm. R 8137 Kl 120, 25 (1952).

[2] H. Riedl, D. B. P. Anm. B 19766 Kl 120, 25 (1952).

[3] F. Rashig, Gm. b. H. Brit. 722, 623 Ian. 26, 1955; *Chem. Abstr.*, **49**, 9867 f (1955).

[4] A. T. Iancosek et J. S. Brown, Standard Oil Comp. (Indiana) U.S.P. 2, 906, 744, Sept. 29, 1959; *Chem. Abstr.*, **54**, 1799a (1960).

[5] H. Fürst et K. Praeger, *Chem. Tech.* (*Berlin*), **10**, 653 (1958).

[6] H. Fürst et K. Praeger, *Chem. Tech.* (*Berlin*), **14**, 168 (1962).

drate,[7-13] du bromhydrate [14,15] et de l'iodhydrate [14,16] de la pyridine avec diverses substances organiques.

La formation des combinaisons moléculaires des isomères γ et δ du HCH est, d'après Fürst,[6] dans une relation étroite avec la position spatiale des atomes de chlore, respectivement avec la conformation (fig. 1)

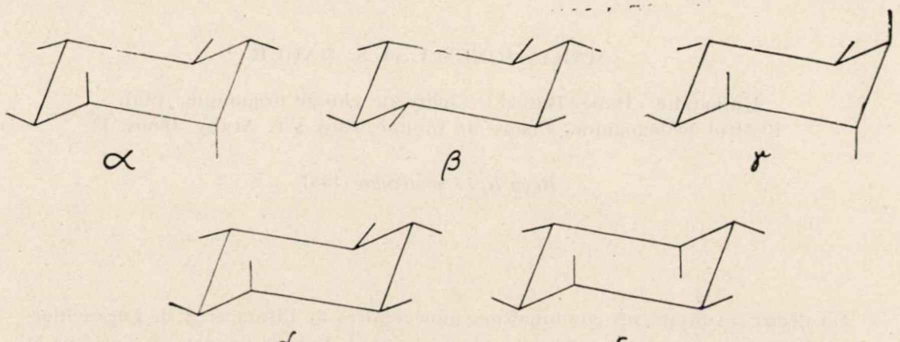


Fig. 1

des cinq isomères connus et rencontrés normalement dans le mélange résulté de la chloruration photochimique du benzène.

L'insuccès dans l'obtention d'une combinaison moléculaire de l'isomère α, en dépit de nombreuses recherches, a été attribué [5] à l'asymétrie qui règne à l'intérieur de l'une des moitiés de la molécule de l'isomère α, asymétrie qui le différencie des isomères γ et δ.

Dans ce qui suit on décrira quelques combinaisons moléculaires de l'isomère β qui a tous ses six atomes de chlore disposés dans des positions équatoriales et présente par conséquent une parfaite symétrie.

On a obtenu des combinaisons moléculaires du β-hexachlorcyclohexane avec le chlorhydrate de pyridine (I), avec le bromhydrate de pyridine (II), avec le chlorhydrate de α-picoline (III) et de quinoléine (IV).

A l'encontre des combinaisons moléculaires obtenues des isomères γ et δ dans lesquelles les rapports des composants varient entre 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 et même 1 : 3, chez toutes les quatre combinaisons obtenues du HCH, le rapport est le même (1 : 2), c'est-à-dire une molécule de βHCH pour deux molécules de chlorhydrate ou de bromhydrate.

---

[7] B. Helferich et H. Sieber, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **59**, 600 (1926).

[8] H. Wieland et J. Maier, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64**, 1205 (1931).

[9] A. Schönberg et R. Michaelis, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1571.

[10] A. Schönberg et A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 385.

[11] H. Bredereck et E. Rei, *Chem. Ber.*, **81**, 426 (1948).

[12] A. C. Cuckler, C. M. Malanga, A. J. Basso et R.C. O'Neil, *Science*, **122**, 244 (1955).

[13] U. Renner, D. A. Prins, A. L. Burlingame er K. Biemann, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2186 (1963).

[14] G. Ortoleva et G. di Stefano, *Gazz. Chim. Ital.*, **31**, 256 (1901).

[15] K. Shibata et S. Matsuda, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, **7**, 25 (1965).

[16] W. Ringrose, G. Atkins et E. A. Werner, *J. Chem. Soc.*, **1912**, 1989.

L'obtention des combinaisons moléculaires se réalise avec beaucoup de facilité, soit par pilage des deux composants suivi de l'élimination de celui en excès par lavage avec un solvant convenable, soit par chauffage des composants dans un solvant adéquat et filtration de la substance obtenue après refroidissement.

Les combinaisons moléculaires sont des substances blanches, cristallisées, stables, pouvant être recristallisées dans des solvants desséchés. L'eau les décompose instantanément en récupérant l'isomère β du HCH et en pouvant identifier dans la solution aqueuse le halogène ionisable qui peut être dosé volumétriquement par la méthode de Volhard. Le dosage du chlorhydrate de la base organique résulté par la décomposition de la combinaison moléculaire peut être effectué avec beaucoup de facilité et de précision aussi par titrage direct.

La tendance des combinaisons moléculaires à se décomposer en présence de l'eau est très prononcée (bien qu'elles soient stables dans l'atmosphère d'une humidité normale). Il est suffisant de piler du $Na_2SO_4$ cristallisé avec la combinaison moléculaire pour que cette dernière se décompose en obtenant une masse pâteuse. Si le pilage est effectué avec du $Na_2SO_4$ sec la combinaison moléculaire ne subit aucune modification. Le même phénomène se produit si au lieu du $Na_2SO_4$ cristallisé on emploie du $CuSO_4.5H_2O$.

La fonte des combinaisons moléculaires se produit dans l'intervalle de 212 à 235° et elle est accompagnée de leur décomposition précédée d'une tendance de sublimation.

Les combinaisons moléculaires avec le chlorhydrate de α-picoline (III) et de quinoléine (IV) peuvent être transformées par ébullition en pyridine, dans la combinaison I, parce que l'α-picoline, ainsi que la quinoléine sont remplacées de la molécule par la pyridine.

En ce qui concerne la nature des forces de liaison de ces molécules, les investigations spectroscopiques (en IR et en UV), cristallographiques et thermomicroanalytiques qui sont en cours vont fournir sans doute les données nécessaires pour résoudre le problème.

Pendant les recherches d'obtention des combinaisons moléculaires, on a utilisé d'une part aussi les isomères α, γ et δ du HCH et d'autre part différents sels de quelques composés qui contiennent dans la molécule des hétérocycles de caractère aromatique. On n'a obtenu de combinaisons moléculaires que seulement de l'isomère β, fait qui met en évidence l'importance du facteur stéréochimique à la formation de ces substances. Ni même les essais pour obtenir des combinaisons moléculaires avec le chlorhydrate de pipéridine n'ont mené à des résultats positifs, fait qui suggère l'idée que la présence d'un atome de nitrogène quaternaire comme facteur complexant n'est pas suffisante, mais qu'il est aussi nécessaire la coplanarité de la molécule, caractéristique de l'état aromatique. Le fait qu'on a obtenu des complexes seulement du chlorhydrate et du bromhydrate de pyridine, les essais avec le iodhydrate menant à des résultats négatifs, suggère l'idée de l'intervention d'un empêchement stéréochimique, en tenant compte du rayon ionique plus grand de l'iode par rapport à celui du brome et du chlore.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les microanalyses élémentaires ont été effectuées dans les laboratoires de microanalyse de l'Institut de chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj.

*La combinaison moléculaire βHCH-chlorhydrate de pyridine (I). a.* On pile une quantité quelconque de βHCH avec un excès de 10—20% chlorhydrate de pyridine (calculé pour le rapport 1 : 2). On lave la pâte de cristaux avec du chloroforme pour enlever le chlorhydrate de pyridine et on recristallise le reste insoluble dans du dioxanne sec ou mieux encore dans de la pyridine sèche. La substance cristalline a le point de fusion à 236°, étant soluble dans de l'acide acétique glacial.

*b.* On fait bouillir le βHCH et le chlorhydrate de pyridine (dans la même proportion), pendant 10—15 minutes dans du dioxanne, on laisse refroidir et on suspend dans du chloroforme le précipité obtenu après filtration. Après filtration on obtient la combinaison moléculaire qui peut être recristallisée comme ci-dessus.

*c* La combinaison moléculaire peut être obtenue directement à partir de l'hexachlorcyclohexane brut (tel qu'il résulte de la chloruration du benzène) : on fait bouillir (avec un tube de $CaCl_2$ au réfrigérant) 4 g de HCH brut dans 50 ml de pyridine pendant deux heures. Après le refroidissement de la solution, on filtre rapidement les cristaux formés et on lave avec de la pyridine. On suspend le précipité dans du chloroforme qui solubilise l'excès de chlorhydrate de pyridine (hygroscopique) résulté par la déhydrochloruration de HCH (avec formation de trichlorbenzène). Les quelques 0,6 g de combinaison moléculaire insoluble dans le chloroforme peuvent être recristallisés en pyridine sèche en obtenant une substance blanche, au point de fusion à 235°, identique à celle obtenue à l'aide des méthodes antérieures.

$C_6H_6Cl_6.2C_5H_6NCl = C_{16}H_{18}Cl_8N_2$ (522)

*Calculé* : C 36,78 ; H 3,45 ; N 5,36 ; Cl 54,40

*Trouvé* : C 36,60 ; H 3,30 ; N 5,63 ; Cl 54,64

Poids moléculaire 503 (Rast, en camphre).

*Décomposition de la combinaison moléculaire I.* On suspend dans de l'eau distillée la combinaison moléculaire, on filtre le précipite resté qui après séchage a le point de fusion à 303° et est démontré être du βHCH. Dans la solution aqueuse on fait le dosage titrimétrique (avec du NaOH n/10) de l'acide chlorhydrique résulté par l'hydrolyse du chlorhydrate de pyridine.

$C_6H_6Cl_6$

*Calculé* : C 24,77 ; H 2,09 ; Cl 73,14

*Trouvé* : C 24,65 ; H 2,33 ; Cl 73,04

*Calculé* : Cl ionisable 13,60

*Trouvé* : Cl ionisable 13,42

*La combinaison moléculaire βHCH-bromhydrate de pyridine (II).* On dissout à chaud du bromhydrate de pyridine dans de la pyridine et on ajoute du βHCH (dans des quantités correspondant au rapport 2 : 1 avec un excès d'environ 10% en faveur du BrHPy). Après le refroidissement précipite la combinaison moléculaire cristallisée qui peut être recristallisée en pyridine sèche. Pf = 232°.

$C_6H_6Cl_6.2C_5H_6NBr = C_{16}H_{18}N_2Br_2Cl_6$ (611)

*Calculé* : C 31,45 ; H 2,97 ; N 4,58 ; Br 26,15

*Trouvé* : C 31,30 ; H 2,94 ; N 4,55 ; Br 26,22

Le brome a été déterminé titrimétriquement (avec du NaOH n/10) sous forme de HBr résulté par la décomposition de la combinaison dans l'eau.

*La combinaison moléculaire βHCH-chlorhydrate de α-picoline* (*III*). On dissout à chaud le chlorhydrate de picoline en diméthylformamide et on ajoute du βHCH. On filtre les cristaux formés après le refroidissement, pouvant les recristalliser en dioxanne sec. La substance blanche cristallisée a le point de fusion à 214°.

$C_6H_6Cl_6.2C_6H_8NCl = C_{18}H_{22}N_2Cl_8$ (550)

*Calculé* : C 39,30 ; H 4,03 ; N 5,09 ; Cl 51,60

*Trouvé* : C 39,47 ; H 4,59 ; N 5,38 ; Cl 51,10

Par suspension dans de l'eau distillée on récupère le βHCH et dans la solution on fait le dosage titrimétrique du HCl (avec du NaOH n/10) résulté à la suite de l'hydrolyse du chlorhydrate de picoline.

*Calculé* : Cl ionisable 12,90

*Trouvé* : Cl ionisable 12,83

*La combinaison moléculaire βHCH-chlorhydrate de quinoléine* (*IV*). On dissout à chaud le chlorhydrate de quinoléine en diméthylformamide et on ajoute du βHCH. On refroidit et on filtre. Il en résulte une substance blanche, cristallisée, au point de fusion à 212°, qui peut être recristallisée en dioxanne sec.

$C_6H_6Cl_6.2C_9H_8NCl = C_{24}H_{22}N_2Cl_8$ (622)

*Calculé* : C 46,33 ; H 3,56 ; N 4,50 ; Cl 45,60

*Trouvé* : C 45,90 ; H 4,00 ; N 5,13 ; Cl 44,92

Par suspension dans de l'eau distillée on récupère le βHCH insoluble et dans la solution aqueuse on fait le dosage titrimétrique (avec du NaOH n/10) du halogène ionisable.

*Calculé* : Cl ionisable 11,40

*Trouvé* : Cl ionisable 11,27

*L'obtention du chlorhydrate de pyridine.* Le chlorhydrate de pyridine nécessaire à la formation des combinaisons moléculaires a été obtenu par une nouvelle méthode simple et commode, en faisant bouillir 5 g de αHCH dans 25 ml de pyridine sèche pendant deux heures. On filtre le plus vite possible la pâte de cristaux obtenue après le refroidissement, on la lave avec un peu de pyridine sèche, ensuite avec du benzène sec et on conserve le chlorhydrate de pyridine ainsi obtenu dans un exsiccateur à $P_2O_5$. Le chlorhydrate de pyridine obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique (résulté à la suite de la déhydrochloruration du HCH) sur la pyridine est une substance cristallisée extrêmement hygroscopique au point de fusion à 144—145° en concordance avec celui établi par quelques auteurs [17-20] et en contradiction avec celui établi par d'autres. [21,22] La vérification de l'identité et de la pureté de la substance a été effectuée par titrage (avec du NaOH n/10) du chlorhydrate de pyridine.

$C_5H_5N.HCl$ (231)

*Calculé* : Cl 30,70

*Trouvé* : Cl 30,49

---

[17] L. A. Audrieth et A. Long, *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, **28**, 121 (1935).
[18] V. Prey, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **74**, 1220 (1941).
[19] D. M. Gruen et R. L. McBeth, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **9**, 290 (1959).
[20] M. Goffman et G. Harrington, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1877 (1963).
[21] J. Trowbridge et C. Diehl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **19**, 568 (1897).
[22] M. Katcka et T. Urbansky, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, **12**, 615 (1964).

*L'obtention du bromhydrate de pyridine.* On ajoute de la pyridine sèche dans une solution d'acide acétique saturé avec du HBr, en refroidissant, jusqu'à l'apparition d'un précipité abondant. Les cristaux obtenus, de couleur faiblement jaunâtre, ont le point de fusion à 211—213°. On peut obtenir le même résultat en ajoutant de la pyridine dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique. On concentre la solution ainsi obtenue jusqu'à sec, en agitant. La substance cristalline obtenue selon l'une des deux méthodes décrites ci-dessus peut être recristallisée en diméthylformamide (p. f = 211°).

On recommande la conservation de la substance dans un exsiccateur à $P_2O_5$ parce que, à la longue, elle absorbe l'humidité de l'atmosphère.

L'identité et la pureté du produit obtenu ont été vérifiées par titrage (avec du NaOH n/10) du bromhydrate de pyridine.

$C_5H_5N.HBr$ (160)

*Calculé* : Br 49,94

*Trouvé* : Br 49,90

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 637 – 646 (1968)

# DIENOPHILE ADDITION AN HETEROZYKLISCHEN VERBINDUNGEN. II

## ADDITION VON MALEINSÄUREANHYDRID AN BENZPYRIDINE

E. RUCINSCHI, I. GABE, A. CARACULACU und I. ZUGRĂVESCU

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität „Al. I. Cuza"
Jassy, str. 23 August, 11

*Eingegangen am 27. Juli 1967*

Die Addition von Maleinsäureanhydrid (1 Mol) an iso-Chinolin (1 Mol) führt in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zu Ylid (XIII) oder zu betainartigen Verbindungen. Das Produkt (XIII) bildet mit noch einem Mol Maleinsäureanhydrid die Verbindung (XVIII), die auch bei der Reaktion von einem Mol iso-Chinolin mit zwei Mol Maleinsäureanhydrid entsteht. Unabhängig von dem Verhältnis der Reaktionspartner und auch von den Reaktionsbedingungen, reagiert Chinolin mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung desselben betainartigen Produktes (XIV). Die Struktur der neuen Verbindungen wurde auf chemischem Wege wie auch ultrarotspektroskopisch festgelegt.

Die Additionsreaktionen des Maleinsäureanhydrids an Pyridin und Benzpyridine sind bis jetzt noch keinem eingehenden Studium unterzogen worden. Diels u. Mitarb.,[1] Cookson und Isaacs [2] sind der Ansicht, daß Pyridin, Benzpyridine und auch andere stickstoffhaltige heterozyklische Verbindungen bei der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zu harzartigen Gemischen führen, aus denen sich keine einheitlichen Reaktionsprodukte isolieren lassen.

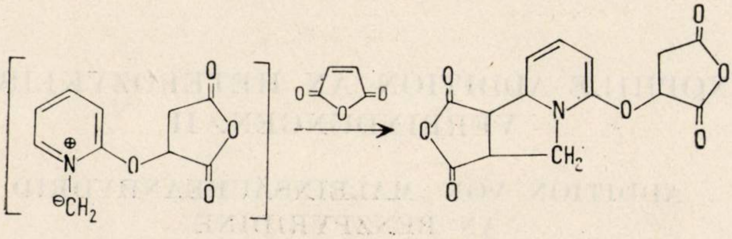
Thyagarojan und Rojagopalan [3] zeigten, daß Maleinsäureanhydrid mit N-Methyl-pyridon ein Additionsprodukt (II) bildet. Bei dieser Reaktion nehmen die obengenannten Autoren an, daß ein nicht isolierbares Zwischenprodukt mit Ylidstruktur (I) entsteht.

---

[1] O. Diels, K. Alder und H. Winkler, *Liebigs Ann. Chem.*, **490**, 267 (1931).

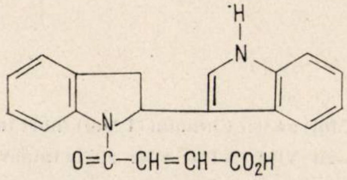
[2] R. C. Cookson und N. S. Isaacs, *Tetrahedron*, **19**, 1237 (1963).

[3] B. S. Thyagarojan und K. Rojagopalan, *Tetrahedron*, **19**, 1483 (1963).

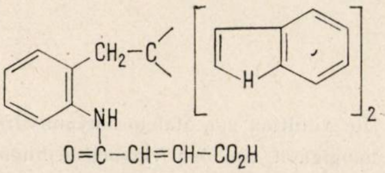


I II

Acheson u. Mitarb.[4] zeigten an Hand der Reaktion von Indol mit Maleinsäureanhydrid, daß man in diesem Fall keinen anionischen Angriff der Doppelbindung —C=C— der Philodiene bemerken kann, sondern daß ein Angriff der Carbonylgruppe erfolgt, was die Bildung von Addukten der Struktur (III) und (IV) zur Folge hat.

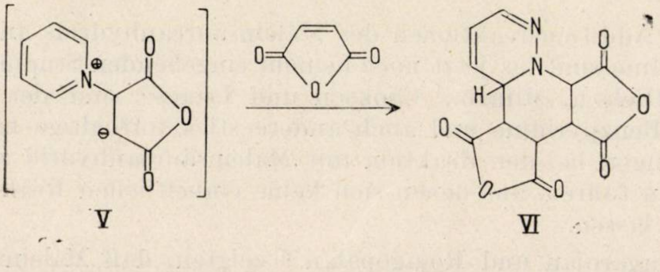


III



IV

Bei Pyridazin, in dem das anionische Zentrum besser ausgeprägt ist, erhalten Cookson und Isaacs [2] mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt 1 : 2 molar der Struktur (VI). Die Autoren nehmen an, daß sich bei dieser Additionsreaktion ein nicht isolierbares ylidisches Zwischenprodukt (V) bildet.



V VI

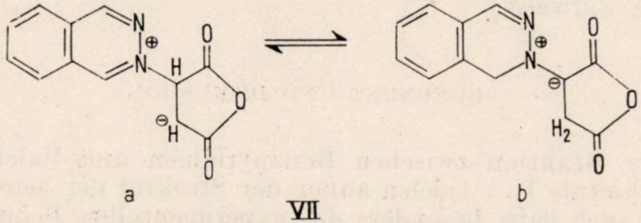
Unlängst gelang es Zugrăvescu und Mitarb.[5] ein stabiles Addukt mit Ylidstruktur (VII) darzustellen, und zwar bei der unmittelbaren

---

[4] R. M. Acheson, R. S. Feinberg und A. R. Hands, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 526.

[5] I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, A. Caraculacu und A. Sauciuc, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 109 (1967).

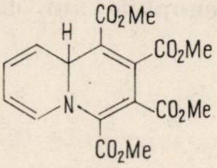
Reaktion (im festen Zustand) zwischen Phthalazin und Maleinsäureanhydrid.



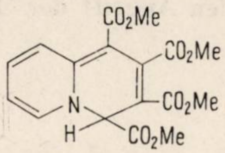
VII

Bedeutend mehr Arbeiten befassen sich mit der Additionsreaktion anderer Dienophilen (besonders des Acetylendicarbonsäurerestes) mit Pyridinen und Benzpyridinen.

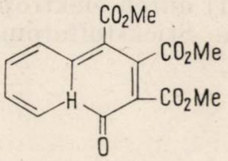
Diels und Mitarb.[1,6] und Acheson und Mitarb.[7] haben einige strukturunterschiedliche Adukttypen 2 : 1 molar (VIII), (IX), (X) feststellen können. Bei der Entstehung dieser Verbindungen nimmt man die Beteiligung einiger ylidischer Zwischenprodukte an.



VIII

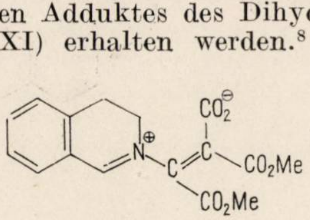


IX



X

Es konnte eine Verbindung mit Ylidstruktur durch Behandlung mit $CO_2$ des 1 : 1 molaren Adduktes des Dihydroiso-Chinolins und der Acetylendicarbonsäure (XI) erhalten werden.[8]



XI

In dieser Arbeit beschreiben wir Versuche zur Trennung von ylidischen Zwischenprodukten, die bei der Additionsreaktion von Maleinsäureanhydrid an Benzpyridine entstehen.

In diesem Falle könnte man annehmen, daß die Stabilität der als Zwitterionen betrachteten Ylide sowohl durch den Einfluß des Heterozyklus auf die kationische Ladung, als auch durch die Tatsache, daß Maleinsäureanhydrid ein guter Anionenakzeptor ist,[3,9,10] zu erklären

---

[6] O. Diels, K. Alder und H. Winkler, *Liebigs Ann. Chem.*, **498**, 1 (1932).
[7] R. M. Acheson und G. A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1691.
[8] R. M. Acheson und O. A. Plunkett, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2676.
[9] R. Kuhn und U. Breyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **95**, 111 (1962).
[10] F. Kröhnke und W. Friedrich, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **96**, 1195 (1963).

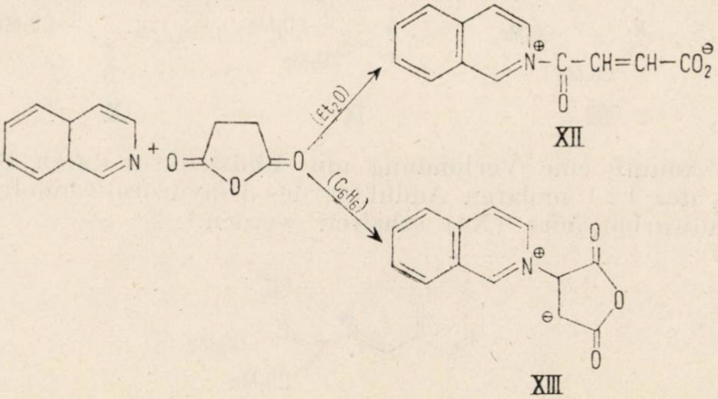
sei. Gleichzeitig muß in Betracht gezogen werden, daß das Maleinsäureanhydrid im Gegensatz zu anderen Dienophilen keine Neigung zur Dimerisation aufweist.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Reaktion zwischen Benzpyridinen und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 1 spielen außer der Struktur der heterozyklischen Verbindung auch ganz besonders die experimentellen Bedingungen eine hervorragende Rolle.

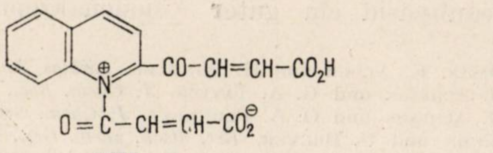
In Abwesenheit von Lösungsmitteln ist die Reaktion zwischen iso-Chinolin und Maleinsäureanhydrid stark exotherm und führt, wie Diels und Mitarb.[1] zeigten, zu Zersetzungsprodukten.

In Gegenwart von wasserfreien Lösungsmitteln aber kann diese Reaktion, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. In wasserfreiem Äther bilden iso-Chinolin und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 1 molar, betainartige Verbindungen (XII) durch elektrophilen Angriff der Dienophile auf das heterozyklische Stickstoffatom.



Wenn die Reaktion in Benzol durchgeführt wird, so vollzieht sich der nukleophile Angriff des Stickstoffatoms bei der vinylischen Bindung unter Bildung des Ylides (XIII), das sich als ziegelrotes Fällungsprodukt abscheidet.

Chinolin, mit seinem schwächer ausgebildeten basischen Charakter, führt unter allen experimentellen Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid zu einem einzigen Reaktionsprodukt (XIV) im Verhältnis 1 : 2 molar.

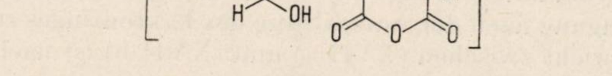


XIV

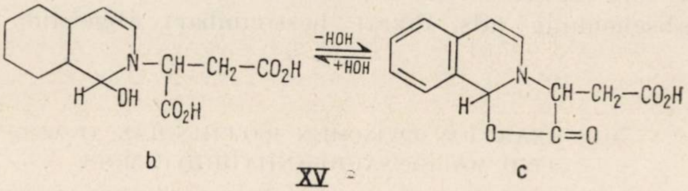
Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß die Additionsreaktion von den basischen Eigenschaften des N-Heterozyklus abhängt. So führt das Phthalazin, das den stärksten basischen Charakter besitzt, nur zu einem Ylid,[5] und das weniger basische iso-Chinolin, je nach den experimentellen Bedingungen, entweder zum Ylid oder zur Betainverbindung, während Chinolin, das den schwächsten basischen Charakter besitzt, nur zu einem Betain führt. Die Entstehung des Ylids kann als Ergebnis des nukleophilen Angriffes des heterozyklischen Stickstoffatoms auf das Maleinsäureanhydrid betrachtet werden, während die betainischen Produkte als Verbindungen angesehen werden können, die durch den elektrophilen Angriff des Maleinsäureanhydrids auf das heterozyklische Stickstoffatom entstehen.

Die Zuordnung der ylidischen Struktur der Verbindung (XIII) stützt sich auf folgende experimentelle Ergebnisse. Die UR-Spektren lassen die Gegenwart der Anhydridgruppe deutlich erkennen (Banden um 1780 $cm^{-1}$, 1730 $cm^{-1}$ und 1715 $cm^{-1}$ wie auch bei 1220 $cm^{-1}$ für eine C—O—C Bindung). Außerdem ist eine Bande um 1490 $cm^{-1}$ mit der Schwingung $\nu$ C—C$^{\nu}$ 19 $a^{A_1}$ bei den N-substituierten Pyridin- und Benzpyridin-Verbindungen in Zusammenhang zu bringen.

Verbindung (XIII) führt durch Hydratierung zu einem Lakton (XV). Es wäre möglich, daß das erste Wassermolekül durch eine Addition 1—4 zu einem Zwischenprodukt (XVa) führt, das dann durch Wasseraddition Verbindung (XV b, c) liefert.



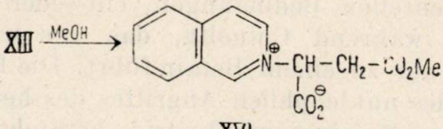
XVa



XV

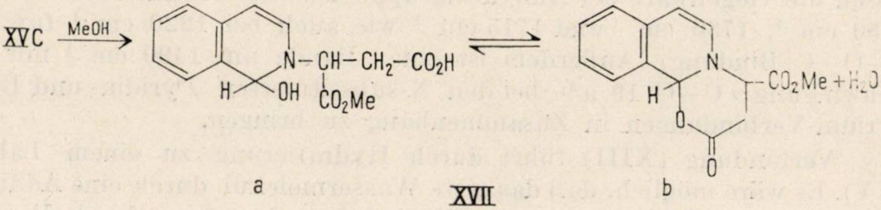
Bei Verbindung (XV) fehlt in den UR-Spektren die Anhydridbande um 1780 $cm^{-1}$, gleichzeitig aber ist eine größere Intensität der —OH Bande um 3500 $cm^{-1}$ zu bemerken, was sich durch das Gleichgewicht (XV b) und (XV c) wohl erklären lassen könnte.

Durch Behandlung des Ylids (XIII) mit Methylalkohol entsteht der Monoester der Betaine (XVI). Es ist ersichtlich, daß in diesem Falle sich keine 1—4 Addition des $CH_3OH$ mehr vollzieht, weil die nukleophile Stärke der Methoxygruppe nicht ausreicht, um eine solche Addition zu bestimmen.



XVI

Die Laktonstruktur der Verbindung (XV) wird auch dadurch bestätigt, daß bei Behandlung mit Methylakohol der Monoester (XVII) gebildet wird.



XVII

In dem UR-Spektrum der Verbindung (XVI) kann eine starke Absorptionsbande bei 1730—1740 $cm^{-1}$ der Estergruppe zugeschrieben werden, während eine Bande um 1707 $cm^{-1}$ mit dem Carboxyl-Ion in Zusammenhang gebracht werden kann.

Bei Verbindung (XVII) ist eine Intensitätszunahme der —OH Valenzschwingung nach der Aufspaltung des Laktonringes zu beobachten, das Gleichgewicht zwischen (XVII a) und (XVII b) ist nach (XVII a) hin verschoben.

Das Ylid (XVII) wird im basischen Medium sehr leicht unter iso-Chinolinabscheidung (als Pikrat bestimmbar) abgebaut.

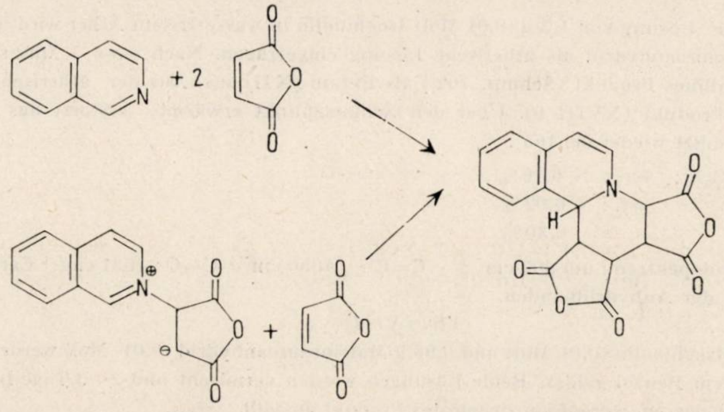
## DIE REAKTION ZWISCHEN ISO-CHINOLIN (1 MOL) UND MALEINSÄUREANHYDRID (2 MOL)

Die Additionsreaktion des Maleinsäureanhydrids (2 Mol) mit iso-Chinolin (1 Mol) wurde in heißem Toluol durchgeführt. Es ergaben sich zwei Verbindungen :

a. braunes Produkt (Schmp. 165°), unlöslich in heißem Toluol.

b. gelbes Produkt (Schmp. 130°), das sich beim Abkühlen aus Toluol

Den Analysen entsprechend kommt beiden Produkten Struktur (XVIII) zu. Der Unterschied dürfte wohl in der sterisch verschiedenen Orientierung des Wasserstoffatoms 11 b zu suchen sein.



XIII XVIII (a,b)

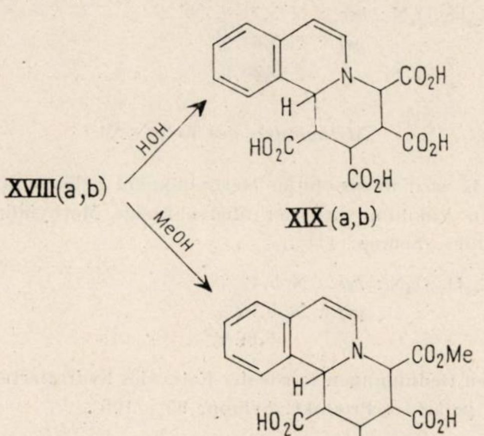
Bei der Behandlung von Ylid (XIII) mit 1 Mol Maleinsäurean bildet sich in Abwesenheit von Lösungsmitteln über eine 1—4 Ad die braune Verbindung (XVIII a) (Schmp. 165°).

Wenn diese Reaktion in Toluol durchgeführt wird, erhält m gelbe isomere Verbindung (XVIII b) (Schmp. 130°).

Verbindung (XVIII b) entsteht auch in kleinen Quantitäten bei der Reaktion in der sich, nach der Verflüchtigung des Äthers, Betain (XII) als Hauptprodukt bildet.

Diese Additionsreaktion bestätigt den Zwischenprodukt Charakter der Ylidverbindung.

Bei Hydratierung führen die Verbindungen (XVIII) zu der entsprechenden Tetracarbonsäure (XIX), während eine Behandlung mit $CH_3OH$ den Diester (XX) ergibt.



XIX (a,b)

XX (a,b)

Revue Roumaine de Chimie, 13, 637—646 (1968)

## EXPERIMENTELLES

### *N-Maleilisochinolininbetain (XII)*

In eine Lösung von 1,3 g (0,01 Mol) Isochinolin in wasserfreiem Äther wird 0,98 g (0,01 Mol) Maleinsäureanhydrid als ätherische Lösung eingetragen. Nach etwa 5 Min. scheidet ein weißes kristallines Produkt (Schmp. 102°) als Betain (XII) aus. Aus der ätherischen Lösung erhält man Produkt (XVIII b). Über den Schmelzpunkt erwärmt, erstarrt das Betain bei 107° und schmilzt wieder bei 165°.

$C_{13}H_9O_3N$ : *ber.* : N 6,16%
*gef.* : N 6,02%
6,30%

Ultrarotspektren : um 805 cm$^{-1}$ —C=C— ; 1650 cm$^{-1}$ C=O ; 1631 cm$^{-1}$ Carboxyl-Ion ; Abwesenheit der Anhydridbanden.

### *Ylid (XIII)*

1,3 g Isochinolin (0,01 Mol) und 0,98 g Maleinsäureanhydrid (0,01 Mol) werden getrennt in wasserfreiem Benzol gelöst. Beide Lösungen werden vermischt und 2—3 Tage bei Zimmertemperatur belassen, worauf ein ziegelrotes Produkt ausfällt.

Der Schmelzpunkt ist nicht gut definiert. Das Produkt beginnt bei 98° zu quellen und schmilzt bei 140° mit Zersetzung.

$C_{13}H_9O_3N$ : *ber.* : N 6,16%
*gef.* : N 6,26%
6,27%

Das Ylid (XIII) löst sich in Wasser und reagiert mit einer Lösung von $NaHCO_3$. Es wird sehr leicht in alkalischem Medium zersetzt wobei Isochinolin abscheidet, das als Pikrat identifiziert werden kann.

Ultrarotspektren : bei 1780 cm$^{-1}$, 1715 cm$^{-1}$, 1730 cm$^{-1}$ Anhydridbanden und C—O—C Bindung um 1220 cm$^{-1}$.

Beim Verdampfen im Vakuum fällt aus der wäßrigen Lösung des Ylids ein dunkelgelbes Produkt aus (XV a, b) das ebenfalls keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Bei 115° beginnt das Ylid zu quellen um bei 145° zu schmelzen.

$C_{13}H_{11}O_4N$ : *ber.* : N 5,71%
*gef.* : N 5,61%
5,28%

### *Methylester des Ylids (XVI)*

Das Ylid (XIII) wird in absoluten Methylalkohol gelöst und unter Rückfluß 30 bis 60 Min. lang gekocht. In Vakuum wird der überschüssige Methylalkohol entfernt. Man erhält ein dunkelrotes Produkt. Schmp. 118°.

$C_{14}H_{13}O_4N$ : *ber.* : N 5,42%
*gef.* : N 5,70%
5,86%

Unter denselben Bedingungen wurde der Ester des hydratierten Ylids (XVII) dargestellt. Man erhält ein heller gefärbtes Produkt. Schmp. 95°—105°.

$C_{14}H_{15}O_5N$ : *ber.* : N 5,07%
*gef.* : N 4,71%
5,02%

UR-Spektren für Ester (XVI). Estergruppe 1730 cm$^{-1}$, 1740 cm$^{-1}$; um 1707 cm$^{-1}$ Carboxyl-Ion. Für Struktur (XVII a) Intensitätszunahme der OH-Bande um 3500 cm$^{-1}$.

### *Bis-Anhydride der tetra-11 b H-Benzo a -Chinolizin-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-Carbonsäure (XVIII)*

Man löst getrennt 1,3 g (0,01 Mol) Isochinolin und 2,96 g (0,02 Mol) Maleinsäureanhydrid in wasserfreiem Toluol. Die Lösungen werden zusammengegossen und etwa 2 Std. mit Rückfluß gekocht. Nach 1 Std. fällt ein braunes Produkt aus, das aus dem heißem Toluol abfiltriert wird. Schmp. 165°.

Beim Erkalten der Lösung fällt das gelbe Isomer aus. Schmp. 130° (Zersetzung).

Das gelbe Isomer wurde auch auf zwei andere Weisen dargestellt.

*a.* In einer Suspension von 0,7 g Ylid (XIII) in Toluol wird eine Lösung von 0,4 g Maleinsäureanhydrid in Toluol eingetragen. Nach 2std. Kochen unter Rückfluß scheidet sich beim Erkalten das gelbe Isomer ab. Schmp. 130°.

*b.* Die ätherische Lösung, die nach dem Abtrennen von Betain (XII) zurückbleibt wird 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittelüberschusses erhält man das gelbe Isomer.

Auch das braune Isomer wurde aus dem Ylid durch direkte Reaktion (ohne Lösungsmittel) mit noch einem Mol Maleinsäureanhydrid dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat Schmp. 165°–170°.

$C_{17}H_{11}O_6N$
gelbes Isomer *ber.* : N 4,30%
*gef.* : N 4,64%
4,54%
4,73%
4,37%
braunes Isomer *gef.* : N 4,18%
4,51%

UR-Spektren. Intensivierung der Anhydridbanden.

### *Dimethylester der 11 b H-benzo a -Chinolizin-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-tetracarbonsäure (XX)*

Das gelbe Produkt (XVIII) wird 30 Min. in Methylalkohol unter Rückfluß gekocht und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein hellgelbes kristallines Produkt. Schmp. 102°.

$C_{19}H_{19}O_8N$ : *ber.* : N 3,60%
*gef.* : N 3,52%
3,98%

In gleicher Weise wurde der Ester des braunen Isomers (XVIII) dargestellt. Schmp. 140°.

$C_{19}H_{19}O_8N$ : *ber.* : N 3,60%
*gef.* : N 3,40%
3,27%

UR-Spektren : 1730 cm$^{-1}$, 1740 cm$^{-1}$ Estergruppen.

### *Die Reaktion zwischen Chinolin und Maleinsäureanhydrid*

1,5 g (0,01 Mol) Chinolin und 2 g (0,02 Mold) Maleinsäureanhydrid werden getrennt in Toluol gelöst, dann gemischt und 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein weißes, kristallines Produkt ab, dem die Struktur (XV) zukommt. Wenn man äquimolekulare Mengen Chinolin und Maleinsäureanhydrid reagieren läßt, erhält man dasselbe Produkt.

$C_{17}H_{11}O_6N$ : *ber.* : N 4,30 %
*gef.* : N 4,19 %
4,51 %
4,07 %

UR-Spektren : Carbonyl-Ion um 1630 $cm^{-1}$, Carbonylgruppe um 1730 $cm^{-1}$. Abwesenheit der Anhydridbanden ; $-C=C-$ Doppelbindung um 805 $cm^{-1}$ .

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 647–652 (1968)

# AZLACTONES OF THE PHENOTHIAZINE SERIES. II

## ETHANOLYSIS OF SOME AZLACTONES OF THE PHENOTHIAZINE SERIES

V. FĂRCĂŞAN, I. OPREAN and C. BODEA

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Cluj, str. Donath, 59–65

*Received April 3, 1967*

The ethanolysis of the azlactones IIIa, IIIg, IIIh and IVa was kinetically studied. From the obtained data conclusions are drawn on the electron density distribution in the phenothiazine ring.

The action of alcohols on azlactones has been first described by Erlenmeyer [1] on 1893 and subsequently a great number of papers were published on this subject.[2-5]

The results show that, as function of the structure of the azlactone, the reaction may occur rapidly [6] or — in other cases — it must be catalyzed by acids or bases (for example natrium hydroxide,[7] natrium ethoxide [8]). In most cases the reaction product is nothing but the corresponding ester. By reacting, for instance, 2-phenyl-4-benzylidene-5-oxazolone (I) with ethanol under certain conditions [9] the ethylic ester of the α-benzamido-cinnamic acid (II) is exclusively obtained. Only in very few cases the process is more complex and an "unusual alcoholysis" occurs.[10]

---

[1] E. Erlenmeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **275**, 8 (1893).

[2] H. E. Carter, *Organichesckhie reactsyi*, **3**, 190 (1951).

[3] J. W. Cornforth, "The Chemistry of Penicillin". Princeton University Press, New York, 1949, p. 730.

[4] S. I. Lurie and S. Ciaman, "Reactsyi i metody isledovania organichesckhih soedinenyi", vol. 9, Moscow, 1959, p. 155.

[5] J. W. Cornforth, "Heterocyclic Compounds", vol. 5. R. C. Elderfield, New York, 1957, p. 298.

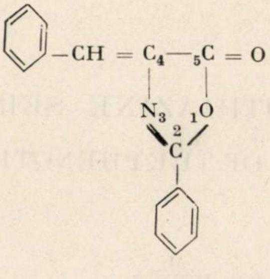
[6] Ref. 5, p. 356.

[7] C. F. Copp and S. Wilkinson, Brit. Pat. 587, 735 (1947).

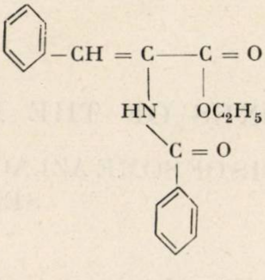
[8] B. F. Crowe and F. F. Nord, *J. Org. Chem.*, **15**, 1177 (1950).

[9] Ref. 3, p. 713.

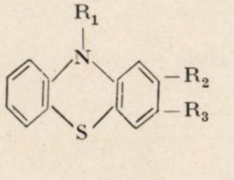
[10] Ref. 3, p. 734.



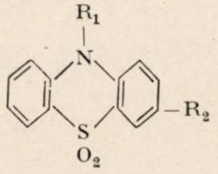
I



II



III

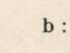


IV

a : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = H$ ; $R_3 = A$

b : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = COOCH_3$

c : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = CONHNH_2$

d : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = CONH - NHSO_2 -$ 

e : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = CHO$

f : $R_1 = CH_3$ : $R_2 = CHO$ ; $R_3 = H$

g : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = A$

h : $R_1 = CH_3$ : $R_2 = A$ ; $R_3 = H$

i : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = H$ ;$R_3 = B$

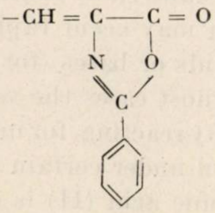
j : $R_1 = R_3 = H$ ; $R_2 = B$

k : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = B$ ; $R_3 = H$

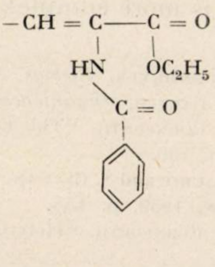
a : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = A$

b : $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = B$

A =

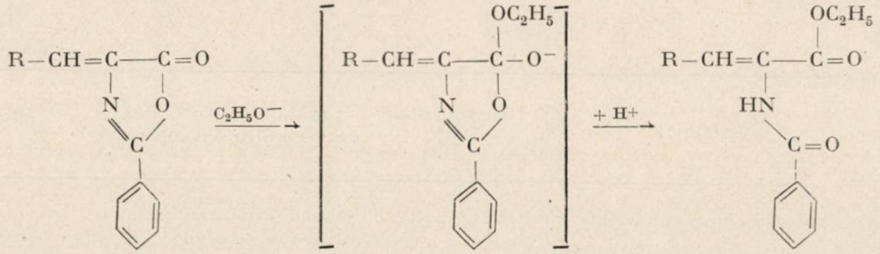


B =



The azlactones being structurally related to the acid anhydrides, have some resemblances with the latter in their behaviour. The electron withdrawing C=N group hinders to a great extent the interaction of the bonded oxygen atom with the carbonyl group in position 5, which thus is strongly attracting nucleophylic reagents.[11] By considering the above mentioned the normal, base catalysed ethanolysis occurs according to scheme I. It results

*Scheme I*



that the radical, bonded directly or by a system able to transmit electronic effects to position 4, will influence the reaction rate. The more the substituent in position 4 makes the reaction center positive the more favoured the reaction will be. Neither this aspect, nor any other aspect of the azlactones alcoholysis was yet subjected to kinetic studies.

As a sequel of our previous works we have obtained the first two azlactones of the phenothiazine series [12] i.e. — the azlactones of 3-formyl-10-methyl-phenothiazine (IIIa) and 3-formyl-10-methyl-phenothiazine-5,5-dioxide (IVa). Subsequently starting from the 2-carboxy-phenothiazine methyl ester (IIIb) [13] *via* its hydrazide (IIIc), benzene-sulphonyl-hydrazide (IIId) and 2-formyl-phenothiazine (IIIe) — and on the other hand — from the 2-fromyl-10-methyl-phenothiazine (III f) [14] we prepared the corresponding azlactones IIIg and IIIh.

On the basis of the facts mentioned above we consider of interest from many points of view to pursue kinetically the ethanolysis of the compounds IIIa, IVa, IIIg and IIIh. It would first point to some differences in the reactivity of the four azlactones, valuable for their synthetic utilization. It would also open a new way to obtain qualitative data on the electron density distribution in the phenothiazine ring.

By recording the electronic spectra in the 250—700 mμ range for the azlactones IIIa, IVa, IIIg, IIIh and for their ethanolysis products IIIi, IVb, IIIj and IIIk (Table 2) it has been ascertained that the process may be spectrophotometrically studied by using the 430—510 mμ range, since there is no overlap of the maxima of the two compound groups.

Taking into account the observation made by Thompson and coworkers [15] namely that with the azlactones, the influence of the 4-substituent group on the carbonyl in position 5 may be stressed by the C=O band shift, in the IR spectra, it becomes possible to confirm the kinetic data in this way, too.

---

[11] Ref. 5, p. 351.

[12] C. Bodea, V. Fărcăşan and I. Oprean, *Rev Roumaine Chim.*, **10**, 1103 (1965).

[13] S. P. Massie, P. K. Kadaba and C. Smith, *J. Org. Chem.*, **24**, 251 (1959).

[14] G. Cauquil and A. Casadevall, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 768.

[15] H. W. Thompson, R. B. Brattain, H. M. Randall and R. S. Rasmussen, Ref. 3, p. 387.

## EXPERIMENTAL

*Synthesis of the new substances.* All new products listed in table 1 have been prepared by the methods described for the similar compounds in the previous work [12].

*Table*

**New com-**

| Compound | Melting point °C | Crystals' feature and recrystallization solvent | Yield % |
|---|---|---|---|
| Hydrazide of 2-carboxy-phenothiazine (IIIc) | 214—215 | Colourless needles from aqueous ethanol | 82 |
| N′-Benzene-sulphonyl-hydrazide of 2-carboxy-phenothiazine (IIId) | 216—217 (dec.) | Yellow needles | 91 |
| 2-Formyl-phenothiazine (IIIe) | 188—190 | Colourless crystals from aqueous ethanol | 33 |
| 2-Formyl-phenothiazine azlactone (IIIg) | 247—249 | Brown-violet crystals from aqueous dimethyl-formamide | 46 |
| 2-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone(IIIh) | 200—201 | Red crystals from aqueous dimethyl-formamide | 65 |

*Electronic and IR spectra.* The electronic spectra were recorded in a chloroform-ethanol (1 :4) solution on a DK-2A Beckmann spectrophotometer. To record IR spectra, a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used ; the substances were prepared as KBr pellets.

*Table 2*

**Electronic spectra. Absorption maxima and molar extinctions**

| Compound | $\lambda$ mμ ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$) |
|---|---|
| 2-Formyl-phenothiazine azlactone (IIIg) | 257 (31.5), 373 (29), 474 (10.1) |
| 2-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone (IIIh) | 256 (30.4), 372 (28.2), 482 (8.92) |
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone (IIIa)[12] | 298 (16.4), 343 (20.6), 475 (24.06) |
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-5,5-dioxide azlactone (IVa) | 259 (18.3), 311.7 (12.02), 327 (11.45), 429 (35.6) |
| Hydrolysis product of IIIg (IIIj) | 251 (16.4), 302 (16.6) |
| Hydrolysis product of IIIh (IIIk) | 248 (8.7), 288 (17.4), 386 (3.03) |
| Hydrolysis product of IIIa (IIIi) | 283 (19.35), 386 (9.2) |
| Hydrolysis product of IVa (IVb) | 293 (10.65), 347 (30.4) |

*Kinetic measurements.* The $4\times10^{-5}$—$2\times10^{-4}$ M solutions of IIIa, IVa, IIIg and IIIh azlactones in chloroform-ethanol (1 :4)—(to the ethanol 0.1 ml natrium hydroxide 1 N pro litre was added)— were maintained at +30° in a thermostat and extinctions at 470 (IIIa), 430 (IVa) and 510 mμ (IIIg, IIIh) were recorded at timed intervals. The concentrations at a given time

*1*

**pounds**

| Formula and molecular weight | Analysis | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | | H | | N | |
| | Calc. | Found | Calc. | Found | Calc. | Found |
| $C_{13}H_{11}N_3OS$ (257.3) | | | | | 16.33 | 15.78 |
| $C_{13}H_{15}N_3O_3S_2$ (397.5) | 57.55 | 57.47 | 3.81 | 3.83 | 10.59 | 10.90 |
| $C_{13}H_9NOS$ (227.3) | 68.70 | 68.08 | 4.00 | 4.16 | 6.17 | 5.99 |
| $C_{22}H_{14}N_2O_2S$ (370.0) | 71.41 | 71.61 | 3.81 | 4.08 | 7.57 | 7.80 |
| $C_{23}H_{16}N_2O_2S$ | 71.86 | 71.40 | 4.20 | 4.41 | 7.29 | 7.41 |

*Table 3*

**IR spectra**

| Compound | C=O |
|---|---|
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone (IIIa) | 1 790 $cm^{-1}$ |
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-5,5-dioxide azlactone (IVa) | 1 800 $cm^{-1}$ |
| 2-Formyl-phenothiazine azlactone (IIIg) | 1 800 $cm^{-1}$ |
| 2-Formyl-10-methyl-phenothiazine azlactone (IIIh) | 1 810 $cm^{-1}$ |

*Table 4*

**Rate constants**

| Compound | $K\times10^3$ $min^{-1}$ |
|---|---|
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone (IIIa) | 0.175 |
| 2-Formyl-phenothiazine azlactone (IIIg) | 0.745 |
| 2-Formyl-10-methyl-phenothiazine-azlactone (IIIh) | 1.82 |
| 3-Formyl-10-methyl-phenothiazine-5,5-dioxide azlactone (IVa) | 1.92 |

were estimated by means of standard, previously plotted, $E = f(c)$ curves. The apparent rate constants $K$, were, as usually, graphically determined from the diagram representing the logarithm of the concentrations of unchanged substances as a function of time. The values are listed in table 4.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The performed kinetic measurements point out — as expected — a first order reaction related to azlactone.

The values obtained for the relative rate constants by the ethanolysis of IIIa, IVa, IIIg and IIIh, presented in table 4, suggest the following conclusions :

Comparing the azlactones IIIa and IIIh which differ only by the position of the oxazolonic fragment in the phenothiazine molecule (3, respectively 2) an easier splitting of the azlactonic ring linked in position 2 can be seen. This fact can readily be understood in terms of the higher positive charge of the reaction center in IIIh, i.e. the lower electron density in position 2 of phenothiazine than in position 3.

Drawing a parallel between the IIIg and IIIh azlactones it may be concluded that the replacement of hydrogen with methyl in position 10 results in an increase of the reaction rate, namely a decrease in the electron density in the phenothiazine ring — at least for position 2.

By comparing azlactone IIIa with the corresponding azlactone-5,5-dioxide IVa, the lowering of the electron density in position 3 brought about by the oxidation of the sulphur atom, is emphasized by the higher value of the rate constant of IVa.

The kinetic data consequently confirm other behaviours of the phenothiazines, pointing out the higher electron density in position 3 as compared to 2.

They also attest that the introduction of methyl in position 10 does not induce an increase in the electron density in position 2 of the phenothiazine skeleton, but beyond expectation, taking into account the +I effect of the methyl group, its decrease. This fact can be explained by the folded structure of the phenothiazine molecule [16] which for sterical reasons, imposes to the methyl group a position outside the dihedron. Thus the conjugation possibility for the unshared electron pair of the nitrogen atom with the $\pi$ electrons of the benzene ring is restricted.

The results of the kinetic measurements are supported by the positions of the CO stretching frequency in the IR spektra of the four azlactones (Table 3). There is an obvious parallelism between the decrease in the electron repelling effect of the substituents and the shift of the band towards greater wave numbers.

---

[16] J. P. Malrieu and B. Pullmann, *Theor. Chim. Acta*, **2**, 293 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 653–656 (1968)

# ÜBER HETERORGANISCHE VERBINDUNGEN. XXXIII[1]

## REAKTIONEN DER O,O-DI-ALKYL-THIOPHOSPHORYL-SCHWEFELCHLORIDE MIT MAGNESIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

LUCREŢIA ALMASI und A. HANTZ
Aus dem Chemischen Institut der Akademie, Cluj, str. Donath, 59–65

*Eingegangen am 28. Juli 1967*

Die Reaktionen der Schwefelchloride der O,O-Di-alkyl-thiophosphorsäure mit Phenyl-, Benzyl-, Äthyl-, Phenyläthinyl-magnesiumhalogeniden zeigen, daß sie als allgemeine Darstellungsmethode der O,O-Di-alkyl-S-(aryl, benzyl, alkyl, äthinyl-phenyl)-dithiophosphate dienen können.

In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten[2,3] bezüglich der Reaktionsfähigkeit der O,O-Di-alkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride mit Nucleophilen, werden die Reaktionen mit magnesiumorganischen Verbindungen untersucht, weil es allgemein bekannt ist, daß letztere wie Karbaniondonoren reagieren. Unter einer derartigen Annahme wird sich die Reaktionsfähigkeit der magnesiumorganischen Verbindungen (wobei $R = C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, $C_2H_5$) mit der zunehmenden Akzeptoreigenschaft von R vergrößern; in dieser Reihe ist also Phenylmagnesiumbromid viel aktiver als Äthylmagnesiumbromid.

Die Reaktionsfähigkeit des Yozitschschen Reagens (z.B. Phenyläthinyl-magnesiumbromid) ist noch kleiner als die des Äthylmagnesiumbromids wegen der möglichen Elektronenumlagerung $R-\overset{\curvearrowleft}{\underset{1}{C}{\equiv}}\underset{2}{C}$, die die Elektronendichte bei $C_2$ vermindert und dadurch die Reaktionsfähigkeit des Anions senkt.

Wegen der starken Polarität der $S^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ Bindung werden Schwefelchloride [4,5] von den organischen „Anionen" am Schwefelatom angegriffen, demzufolge es ist uns gelungen die **neutrale** O,O-Diäthyl-dithiophosphate gemäß der Gleichung zu erhalten:

$$(C_2H_5O)_2P(S)SCl + R'Mgx \longrightarrow (C_2H_5O)_2P(S)SR' + MgxCl$$

$$\text{wobei } R' = C_6H_5(I),\ C_6H_5CH_2(II),\ C_2H_5(III)$$

$$x = Br, Cl$$

---

[1] L. Almasi und L. Paskucz, XXXII. Mitteil. *Chem. Ber.* *100*, 2625 (1967).
[2] L. Almasi und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **98**, 613 (1965).
[3] L. Almasi und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **98**, 3546 (1965).
[4] A. Markowska und J. Michalski, *Roczniki Chem.*, **38**, 1141 (1964).
[5] L. Almasi, A. Hantz und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **95**, 1582 (1962).

Mit Hilfe dieser Reaktionen wurden (I), (II) und (III) mit 50, 38 und 30%iger Ausbeute dargestellt.

Die Reinigung der Verbindungen erfolgt chromatographisch an einer Silicagelsäule, ihre Identifizierung durch physikalische Konstanten, Molrefraktion, Analysen und IR-Spektren. Es ist zu erwähnen, daß im Falle der Reaktion mit Benzylmagnesiumchlorid, wobei sich zwei Isomere $\underset{(a)}{C_6H_5CH_2SP(S)(OC_2H_5)_2}$ und $\underset{(b)}{1{,}2\text{-}CH_3,\ SP(S)(OC_2H_5)_2-C_6H_4}$ bilden konnten, der Isomer (a) erhalten wurde: die physikalischen Konstanten stimmen befriedigend mit den in der Literatur [6] für diese Verbindung angegebenen überein und ebenso die erhaltene Molrefraktion mit der berechneten.

Während die Darstellung der obigen Verbindungen mit Hilfe anderer Methoden[7-9] vorteilhafter ist, war die Synthese der O,O-Dialkyl-S-(äthinyl-phenyl)-dithiophosphate ein schwierigeres Problem, da die phosphororganische Elektrophile mit Azetylenabkömmlingen Additions- nicht aber Substitutionsreaktionen liefern.[10]

Das Erhalten dieser Verbindungen mit Hilfe des Yozitschschen Reagens und Bis-(di-alkyl-thiophosphoryl)-disulfiden wurde von Miller [11] im Jahre 1964 erfolglos versucht, obwohl diese Disulfide mit magnesiumorganischen Verbindungen anderen Typs reagieren.[11] In derselben Arbeit[11] wird O,O-Diäthyl-S-(äthinyl-phenyl)-dithiophosphat bei der Wechselwirkung von Bis-(Diäthyl-thiophosphoryl)-disulfid und Lithium-phenylazetylen erhalten.

Es ist uns gelungen gemäß der Gleichung:

$(RO)_2P(S)SCl + C_6H_5C \equiv C\,MgBr \longrightarrow C_6H_5C \equiv CSP(S)(OR)_2 + MgBrCl$

(wobei $R = C_2H_5$(IV), $C_3H_7$(V), $i-C_4H_9$(VI)), mehrere Vertreter dieser Verbindungsgruppe in 15—25%iger Ausbeute in reinem Zustande zu erhalten.

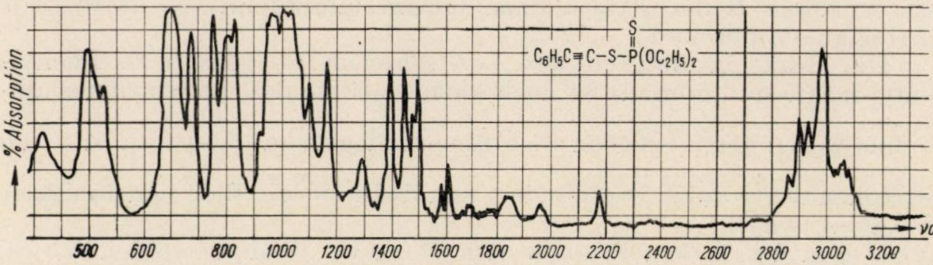


Abb. 1

Die O,O-Dialkyl-S-(äthinyl-phenyl)-dithiophosphate sind im Hochvakuum hochsiedende gelbbräunliche Flüssigkeiten. Analysenangaben, Bromzahl, Molgewicht, IR-Spektren (Abb. 1) sind im Einklang mit der

---

[6] N. N. Melnikoff, K. D. Schwetzowa-Schilowskaia, M. I. Kagan und I. M. Milstein, *Zhur. obshchei Khim.*, **29**, 1612 (1959).

[7] N. N. Melnikoff, A. F. Grapoff und K. D. Schwetzowa-Schilowskaia, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 1905 (1957).

[8] L. Almasi und A. Hantz, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 135 (1960).

[9] G. Schrader, D. B. P. 885, 176; *Chem. Abstr.* **48**, 6644a (1954).

[10] W. H. Mueller, R. M. Robin und P. E. Butler, *J. Org. Chem.*, **31**, 3537 (1966).

[11] B. Miller, *Tetrahedron*, **20**, 2069 (1964).

Konstitution bzw. Struktur. Die IR-Spektren enthalten die für P=S Gruppe im S–P=S Skelett charakteristische sehr intensive Bande bei $650\ cm^{-1}$, die für $C_6H_5$ charakteristischen Banden bei 685 und $1605\ cm^{-1}$ wie auch die für die asymmetrisch disubstituierte C≡C Gruppe charakteristische Bande bei $2174\ cm^{-1}$.

*Tabelle 1*

**Ausbeuten, Analysen, Bromzahl und physikalische Konstanten der Verbindungen (IV–VI).**

| Verbindung | Summenformel (Mol-Gew) | Ausbeute % | Analysen C% | H% | P% | S% | Bromzahl | Sdp °C/Torr | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *ber.*<br>*gef.* | *ber.*<br>*gef.* | *ber.*<br>*gef.* | *ber.*<br>*gef.* | *ber.*<br>*gef.* | | | |
| (IV) | $C_{12}H_{15}O_2PS_2$<br>(286,3)* | 25 | 50,33<br>50,23 | 5,28<br>5,61 | 10,81<br>10,57 | 22,40<br>22,21 | 319<br>305 | 130/0,15 | 1,5935** | 1,1634 |
| (V) | $C_{14}H_{19}O_2PS_2$<br>(314,4) | 15 | 53,50<br>53,34 | 6,09<br>5,79 | 9,85<br>9,73 | 20,40<br>20,28 | 319<br>300 | 134/0,1 | 1,5795 | 1,1272 |
| (VI) | $C_{16}H_{23}O_2PS_2$<br>(342,4) | 21 | 56,12<br>55,93 | 6,77<br>6,52 | 9,04<br>9,00 | 18,72<br>17,89 | 319<br>295 | 147/0,15 | 1,5696 | 1,1039 |

* 267,0 kryoskopisch in Benzol

** In der Lit.[11] $n_D^{25}$ 1,592

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Darstellung des O,O-Diäthyl-S-(phenyl)-dithiophosphates*

In einen mit Tropftrichter, $CaCl_2$-Rohr und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wird zu der ätherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids (erhalten aus 2,16 g Magnesium und 14,4 g Brombenzol in 75 ml abs. Äthyläther) 13,2 g O,O-Diäthyl-thiophosphorylschwefelchlorid in 45 ml abs. Äthyläther bei 5° zugetropft. Dann wird die ätherische Lösung 10 Min. lang refluxiert, abfiltriert, mit 60 ml Wasser gewaschen mit 30 ml 3%-iger Salzsäure versetzt und dann wieder mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand abdestilliert. Die erste Hauptfraktion $Sdp._{0,4}$ 30–40° erstarrt bei Zimmertemperatur und erwies sich als Biphenyl (Schmp. 69°, Mischschmelzprobe ohne Depression). Die zweite Hauptfraktion $Sdp._{0,4}$ 100–109° wurde an einer Silicagel-Säule (Länge 75 cm ∅ 4 cm) mit einem Gemisch Benzin-Äthyläther (3%) als Lösungsmittel chromatographiert. Für 2 g Substanz wird 200 g Silicagel verwendet. Das Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck abdestilliert.

$Sdp._{0,4}$ 109° $n_D^{20}$ 1,5660 $d_4^{20}$ 1,1770 $MR_D$ *ber.** : 72,88 $MR_D$ *gef.* : 72,70 In der Lit.[8] $n_D^{20}$ 1,5650 $d_4^{20}$ 1,1750 $C_{10}H_{15}O_2\ PS_2$(262,3) P, *ber.* : 11,81 ; *gef.* : 11,69%

---

* Die Molrefraktionen wurden aufgrund der Additivität der Bindungsrefraktionen berechnet.

### *Darstellung des O,O-Di-äthyl-S-(äthyl)-dithiophosphates*

Zu Äthylmagnesiumbromid (aus 2,16 g Magnesium und 9,9 g Äthylbromid in 25 ml abs. Äthyläther) wird 13,2 g O,O-Di-äthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid in 30 ml abs. Äthyläther zugetropft. Alle Reaktionsbedingungen und Reinigungsverfahren wie oben. Das Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck abdestilliert.

Sdp.$_{10}$ 115–116° $n_D^{20}$ 1,5050 $d_4^{20}$ 1,1174 $MR_D$ *ber.* : 57,21 $MR_D$ *gef* : 56,80. In der Lit.[12] $n_D^{20}$1,5013 $d_4^{20}$ 1,1168 $C_6H_{15}O_2PS_2$ (214,3) P, *ber.* : 14,46 ; *gef.* : 14,23%, Ausbeute 3,6 g.

### *Darstellung des O,O-Di-äthyl-S-(benzyl)-dithiophosphates*

Zu Benzylmagnesiumchlorid (aus 2,16 g Magnesium und 11,4 g Benzylchlorid in 75 m abs. Äthyläther) wird 13,2 g O,O-Di-äthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid in 30 ml abs. Äthyläther zugetropft.

Alle Reaktionsbedingungen und Reinigungsverfahren wie oben. Es wurde Dibenzyl (Schmp. 52°. Mischschmelzprobe ohne Depression) und eine flüssige Verbindung mit folgenden physikalischen Konstanten erhalten Sdp.$_{0,1}$ 117–118° $n_D^{20}$ 1,5597 $d_4^{20}$ 1,1563 $MR_D$ *ber.* : 76,99 $MR_D$ *gef.* : 77,24. In der Lit.[6] $n_D^{20}$ 1,5600, $d_4^{20}$ 1,1571 $C_{11}H_{17}O_2PS_2$ (276,3) P, *ber.* : 11,21 ; *gef.* : 10,93%, Ausbeute 6,3 g.

### *Darstellung der O,O-Di-alkyl-S-(äthinyl-phenyl)-dithiophosphate*

(Allgemeine Methode)

In einem mit Tropftrichter, $CaCl_2$-Rohr und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wird zu 0,12 Mol Äthylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung (erhalten aus 2,78 g Magnesium und 13,2 g Äthylbromid in 45 ml abs. Äthyläther) 13,5 g (0,12 Mol) Phenyl-azetylen in 15 ml abs. Äthyläther so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch im Sieden gehalten dann 4 Std lang refluxiert wird. Das in Äthyläther nicht lösliche Phenyl-äthinyl-magnesiumbromid scheidet als Öl aus, wird von der ätherischen Lösung getrennt in einen Dreihalskolben (versehen mit Tropftrichter $CaCl_2$-Rohr und Rührer) eingetragen und in einem Gemisch von 15 ml abs. Benzol, 60 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Zu der auf 5° gekühlten Reaktionslösung wird 0,09 Mol des entsprechenden O,O-Di-alkyl-thiophosphoryl-schwefelchlorids in ein Gemisch von 30 ml Benzol und 30 ml Tetrahydrofuran unter Rührung zugetropft. Dann wird das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur aufbewahrt (3 Std.), mit Wasser, mit 3%iger Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand bei 0,1 Torr abdestilliert und dann chromatographiert. Die Ausbeuten, Analysen, Bromzahl und physikalischen Konstanten der Verbindungen (IV–VI) sind in Tabelle 1 angegeben.

---

[12] M. I. Kabatschnik und T. A. Mastriukowa, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel khim. Nauk*, **1952**, 727.

## *COMPTE RENDU*

CARMEN SABĂU, *Schimbul ionic* (L'échange ionique), Ed. Acad., Bucarest, 1967, p.

Etant donné que l'échange ionique est appliqué actuellement de plus en plus en divers laboratoires d'analyses, le livre de Carmen Sabău est le bienvenu pour toute une série de spécialistes.

Le livre présente, en son ensemble, un caractère monographique, bien documenté, offrant un nombre de 858 notices bibliographiques, très au courant des derniers ouvrages.

Le schéma général de présentation du livre a une forme originale ce qui est encore un des mérites de l'auteur.

Les premiers deux chapitres du livre s'occupent des échangeurs d'ions en général, en insistant sur leurs qualités physiques et chimiques, et en faisant la corrélation de ces paramètres avec la possibilité d'utiliser des échangeurs d'ions dans la chimie analytique.

Le troïsième chapitre donne une vue d'ensemble sur l'appareillage utilisé dans la technique de l'échange ionique.

Le quatrième chapitre s'occupe de l'échange ionique du point de vue théorique. La cinétique et l'équilibre d'échanges ioniques sont également étudiés. Ce chapitre est intéressant par l'exposé clair des diverses théories.

Le cinquième chapitre s'occupe des applications de l'échange ionique à la chimie analytique. C'est le chapitre de base de l'ouvrage. L'auteur a le mérite d'avoir su faire une sélection dans l'immense matériel offert par la littérature et de l'avoir classé selon les groupes du système périodique. Les tableaux qui le complètent facilitent l'examen du matériel scientifique.

Le sixième chapitre traite de l'échange ionique en présence des solvants organiques. Après un aperçu sur la théorie générale on passe à l'examen du matériel scientifique toujours par groupes du système périodique. Ce chapitre est très intéressant par le fait qu'il s'attaque à un problème d'une grande actualité dans la technique de l'échange ionique—qui a permis de résoudre des séparations difficiles à exécuter en milieu aqueux.

Enfin le septième chapitre donne une vue d'ensemble sur l'emploi de l'échange ionique dans les processus de fission, les processus de recul dans la détermination d'une constante.

Nous considérons cet ouvrage utile tant pour les étudiants, que pour les spécialistes du domaine de la chimie analytique.

*G. Baiulescu*

ORSZÁGOS MUSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, — ; FF 69, — ; DM 56, —. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve —** Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Átom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac** Ltd., 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi—Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mangolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 397 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 JUL 24

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, Phytochimie), I^er^ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II^e^ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III^e^ vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEȚIE et V. MICUȘAN, **Analiza imunochimică. Teorie și practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari și virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compușilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, **Phytochimie**), IV^e^ vol.

P. SPACU et collab., **Compușii intermetalici** (Composés intermétalliques).

I. P. „Informația" — c. 5144

43426

**Lei 12**

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 6
Juin 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 13, 659—838 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Collège de rédaction :*

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, P$^{r}$ G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, Roumanie

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 13, N° 6 Juin 1968

Page

I. G. MURGULESCU and M. CONTINEANU, Kinetics of the radiolysis of potassium oxalate and oxalic acid . . . . . . . . . . . . . . . . . . 661–669

A. B. NALBANDIAN, ILEANA IOSIF und I. A. SCHNEIDER, Die Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure. II. Über die Bedingungen der „Temperaturmaximum"-Bildung . . . . . . . . . . . . . . . . . . 671–677

D. CISMARU and AL. FRUMA, Effect of temperature on chemisorption on finely dispersed platinum supported on alumina . . . . . . . . . . . . . . 679–682

N. I. IONESCU, On the variation of the scattering coefficient *p* of electrons from thin silver films after oxygen chemisorption . . . . . . . . . . . . 683–686

MARIA PETRESCU, Self-diffusion of indium in molten indium-tin eutectic alloy down to the freezing point . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 687–706

D. AXENTE, TR. FODOR, V. MERCEA et M. PECULEA, Installation expérimentale pour la séparation isotopique de l'azote-15 par échange isotopique entre NO, $NO_2$ et $HNO_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 707–712

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI et C. LITEANU, Sur les vanadates. XIV. Propriétés électriques des composés de la famille $K_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5(0 < x \leqslant 1)$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 713–719

C. LUCA and O. ENEA, The determination of secondary dissociation constants of phosphoric and *o*-phthalic acid in a 50% ethanol-water mixture . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 721–726

J. ZSAKÓ, I. GĂNESCU et CS. VÁRHELYI, La force de certains acides complexes octaédriques des métaux trivalents . . . . . . . . . . . 727–730

L. LITERAT, Données thermoanalytiques sur la non-stœchiométrie de quelques alumines noires réductrices . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 731–737

L. KÉKEDY and F. MAKKAY, Experimental approach to the characterization of pretreated platinum electrode surfaces. I. A chronopotentiometric study 739–753

D. MACAROVICI et LUCIA BELDEAN, Le dosage gravimétrique de l'ion phosphate sous forme de phosphate de zirconyle . . . . . . . . . . . . . 755–757

RALUCA RIPAN et A. ŞUTEU, L'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. III. L'utilisation du silicomolybdovanadate de nitron comme échangeur d'électrons . . . . . . . . . . . . . . . . 759–764

Rev. Roumaine Chim. 13, 659–838 (1968) Bucarest

А. П. ПОПОВ и К. Е. МИРНОВ, Фазовые диаграммы систем $H_2O-Nd(NO_3)_3$ и $H_2O-Sm(NO_3)_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . 765—773

P. SPACU et MARIA MAVRODIN, L'étude du système azotate d'uranyle — acide 3-(5-chloro-2-hydroxy-phényle-azo)4-5 dihydroxy-naphtalène-2,7-disulfonique (sel de sodium) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 775—779

I. GRECU et ELENA CUREA, Combinaisons complexes de la dihydrazinophtalazine. VI. Les sulfates dihydrazino-phtalazino-métalliques . . . . . . 781—786

S. TĂTARU, B. DAVID et GH. FILIP, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence du permanganate . . . . . . . . . . . 787—791

CR. SIMIONESCU und S. OPREA, Untersuchungen über die Pfropfung von Polyacrylamid auf Zellstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 793—807

I. GAVĂT, VICTORIA KENYEREŞ-URSU and C. STOICESCU, Contributions to the explanation of the urea-formaldehyde monomer and polymer structure. II . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 809—818

IUDIT MUREŞAN and LUCIA ZADOR, Latex-solution transitions in polyacrylate dispersions. Effect of the nature of solvent on the transition and on the state of polyacrylate molecules in solution . . . . . . . . . . . 819—831

MARIUS TERDIC and CORNEL BODEA, 3H-phenothiazine-3-ones. XI. On the reaction of 2-amino-thiophenols with halogeno-*p*-benzoquinones . . . 833—838

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 661–669 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# KINETICS OF THE RADIOLYSIS OF POTASSIUM OXALATE AND OXALIC ACID

I. G. MURGULESCU and M. CONTINEANU

University of Bucharest, Department of Physical Chemistry,
Radiation Chemistry Laboratory, Bd. Republicii, 13

*Received October 4, 1967*

The kinetics and mechanism of the potassium oxalate and oxalic acid decomposition on $\gamma-Co^{60}$ irradiation has been studied. The over-all rate constant for the decomposition reaction of the potassium oxalate has been determinated, indicating a second order kinetic law. The decomposition of the oxalic acid is a diffusion-controlled process as due to the different reaction mechanism in comparation with potassium oxalate.

## INTRODUCTION

The radiolysis of oxalic acid and oxalates has been more and more developing these last years, mostly due to Draganić's works ; the possibility to use this substance as a chemical dosimeter for large doses produced by particle accelerators, atomic piles, sources of highly active radioactive isotopes has been therein aimed at. [1,2]

The conclusion has been reached that the oxalic acid may be used as a dosimeter on condition that concentration should be sufficiently high, so that the absorbed energy should not bring about a decomposition greater than 30% since only in this range the decomposed quantity is in proportion to the acquired dosis.[3,4]

A systematic kinetic study in a wide range of concentrations and pH has not yet been carried out. The present paper aims at studying the kinetics of the decomposition reaction of the oxalic acid and of the alkaline oxalates under the action of $\gamma$ radiations.

---

[1] Z. D. Draganić, I. G. Draganić and M. M. Kosanik, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2085 (1964).

[2] K. Sehested, F. Bjergbakke and N. W. Holm, "Second Symposium of Radiation Chemistry", May 15–19, 1966, Tihany, Hungary. (Investigation of the oxalic-acid system for high-dose-rate electron dosimetry).

[3] I. Draganić. *J. Chim. phys.*, **56**, 12 (1959).

[4] I. Draganić, "Second Symposium of Radiation Chemistry", from May 15 to 19 1966, Tihany, Hungary. (Recent work on the use of oxalic acid, in aqueous solutions or in solid state, for chemical dosimetry in multi-megarad region).

## EXPERIMENTAL

Irradiation has been performed with a source of γ radiations of 16 Cu. The solutions have been prepared with thrice distilled water. The potassium and sodium oxalates have been determined by hot (75—95°) potassium permanganate titration in a sulphuric acid medium ; the oxalic acid by titration with potassium hydroxide. The dosimetry has been achieved by means of a Fricke dosimeter ; a $1.53 \times 10^{17}$ eV/g.min. dosis has been obtained.

## RESULTS. DISCUSSION

The decomposition of potassium oxalate in a neutral solution, under the action of radiations, in a concentration range of 0.001 m, 0.002 m, 0.004 m, 0.008 m, 0.04 m and that of the 0.04 m sodium oxalate occurs according to a second order kinetics (table 1).

*Table 1*

**Values of the rate constants calculated for $K_2C_2O_4$ solutions and for initial 0.002 mole/l; 0.008 mole/l and 0.04 mole/l concentrations**

$a = 0.002$ mole/l

| Irradiation time (hours) | $a - x$ mole/cm$^3$ | $k^2$ cm$^3$ mol$^{-1}$ S$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0 | $20 \times 10^{-7}$ | |
| 4 | $10.3 \times 10^{-7}$ | 32.47 |
| 6 | $8.28 \times 10^{-7}$ | 33.53 |
| 8 | $7 \times 10^{-7}$ | 32.15 |
| 10 | $6.02 \times 10^{-7}$ | 32.23 |
| 12 | $5.04 \times 10^{-7}$ | 34.27 |
| 13 | $4.77 \times 10^{-7}$ | 34.02 |
| 14 | $4.69 \times 10^{-7}$ | 32.313 |

Average 33.06

$a = 0.04$ mole/l

| Irradiation time (hours) | $a - x$ mole/cm$^3$ | $k^2$ cm$^3$ mol$^{-1}$ S$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0 | $4 \times 10^{-5}$ | |
| 4 | $3.78 \times 10^{-5}$ | $9.00 \times 10^{-3}$ |
| 10 | $3.63 \times 10^{-5}$ | $7.00 \times 10^{-3}$ |
| 12 | $3.58 \times 10^{-5}$ | $6.62 \times 10^{-3}$ |
| 17 | $3.41 \times 10^{-5}$ | $6.90 \times 10^{-3}$ |
| 23 | $3.19 \times 10^{-5}$ | $7.60 \times 10^{-3}$ |
| 30 | $3.03 \times 10^{-5}$ | $7.43 \times 10^{-3}$ |
| 38 | $2.83 \times 10^{-5}$ | $7.53 \times 10^{-3}$ |
| 49 | $2.51 \times 10^{-5}$ | $8.39 \times 10^{-3}$ |
| 69 | $2.26 \times 10^{-5}$ | $7.77 \times 10^{-3}$ |
| 85 | $2.03 \times 10^{-5}$ | $7.06 \times 10^{-3}$ |
| 157 | $1.47 \times 10^{-5}$ | $7.60 \times 10^{-3}$ |
| 208.1 | $1.25 \times 10^{-5}$ | $7.29 \times 10^{-3}$ |

Average $7.51 \times 10^{-3}$

$a = 0.008$ mole/l

| Irradiation time (hours) | $a - x$ mole/cm$^3$ | mole$^{-1}$cm$^3$ S$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0 | $8 \times 10^{-6}$ | |
| 2 | $7 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 3 | $6.72 \times 10^{-6}$ | 2.19 |
| 4 | $6.41 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 5 | $6.15 \times 10^{-6}$ | 2.08 |
| 6 | $5.83 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 7 | $5.51 \times 10^{-6}$ | 2.02 |
| 9 | $5.12 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 10 | $4.9 \times 10^{-6}$ | 2.19 |
| 11 | $4.61 \times 10^{-6}$ | 2.31 |
| 12 | $4.55 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 13 | $4.42 \times 10^{-6}$ | 2.09 |
| 14 | $4.3 \times 10^{-6}$ | 2.13 |
| 15 | $4.16 \times 10^{-6}$ | 2.13 |
| 16 | $3.91 \times 10^{-6}$ | 2.19 |
| 18 | $3.84 \times 10^{-6}$ | 2.14 |
| 20 | $3.58 \times 10^{-6}$ | 2.13 |
| 22 | $3.33 \times 10^{-6}$ | 2.18 |
| 25 | $3.10 \times 10^{-6}$ | 2.18 |
| 26 | $3.14 \times 10^{-6}$ | 2.06 |
| 30 | $2.57 \times 10^{-6}$ | 2.41 |
| 35 | $2.5 \times 10^{-6}$ | 2.16 |
| 42 | $1.94 \times 10^{-6}$ | 2.53 |

Average 2.17

The calculation of the constants has been performed after formula $k_2 = \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)$ where the magnitudes have their well-known significance.

In table 2 the rate constants function of initial concentration of the potassium oxalate are listed. A pronounced decrease in the rate constant accompanied by an increase in the substance concentration has been noticed. This may be accounted for by the fact that although the oxalate concentration is increasing, the concentration of radicals formed by water decomposition is constant and depends solely on the energy of the absorbed radiation.

*Table 2*

**Variation of rate constants with initial concentration of $K_2C_2O_4$ solutions**

| Initial concentration mole/l | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.04 |
|---|---|---|---|---|---|
| Rate constant cm$^3$ mol$^{-1}$ S$^{-1}$ | 79.56 | 32.06 | 8.94 | 2.17 | $7.51\times 10^{-3}$ |

A variation of the rate constants in accordance with the solution's pH has been experimentally found. In an alkaline medium (pH = = 10.2) the reaction also develops following a second order kinetics (table 3) and the rate constant varies but to a small extent in the neutral medium showing a slight decrease (table 4).

*Table 3*

**Values of rate constant for $K_2C_2O_4$, 0.008 mole/l. solution ; pH = 10.2**

| Irradiation time (hours) | $a - x$ mole/cm$^3$ | $k_2$ cm$^3$ mole$^{-1}$S$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0 | $8\times 10^{-6}$ | 0 |
| 4 | $6.82\times 10^{-6}$ | 1.47 |
| 8 | $6.37\times 10^{-6}$ | 1.12 |
| 12 | $5.36\times 10^{-6}$ | 1.44 |
| 16 | $5.05\times 10^{-6}$ | 1.26 |
| 19 | $4.48\times 10^{-6}$ | 1.42 |
| 30 | $3.54\times 10^{-6}$ | 1.45 |
| 40 | $3.08\times 10^{-6}$ | 1.39 |
| 52 | $2.52\times 10^{-6}$ | 1.44 |

Average 1.38

*Table 4*

**Values of rate constants in neutral and alkaline medium for $K_2C_2O_4$ solutions; having 0.004 and 0.008 mole/l concentrations**

| $a$ mole/l | $k_2$ neutral | $k_2$ alkaline |
|---|---|---|
| 0.004 | 8.94 | 8.24 |
| 0.008 | 2.17 | 1.37 |

The rate constants have been determined also in acid medium (pH = 1) and the following has been found :

1. The reactions speed is very much increased as against the neutral medium, which means that for the same irradiation time the number of decomposed oxalic ions is still greater in an acid medium. This may be accounted for by the increase in acid medium of the yield in OH radicals which decompose the oxalic ions.

2. By following the decomposition of the oxalic acid with a concentration of 0.004 m, 0.008 m, 0.04 m and 0.1 m and by calculating the rate constants, one notices that the reaction order ranges from 0 to 2.

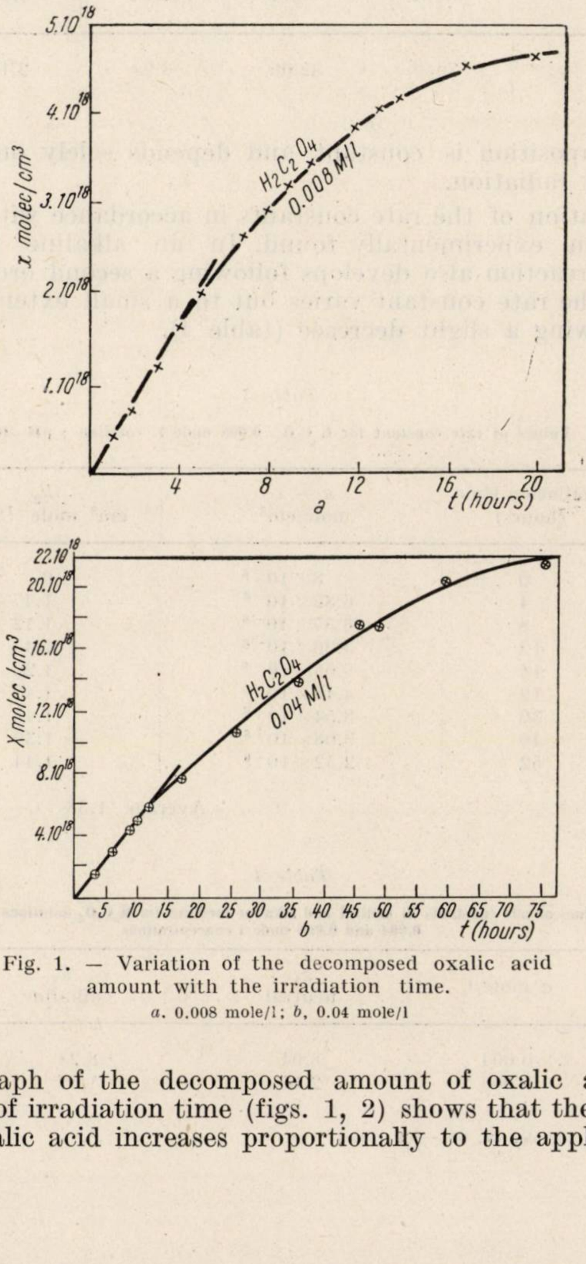


Fig. 1. — Variation of the decomposed oxalic acid amount with the irradiation time.

*a*. 0.008 mole/l; *b*. 0.04 mole/l

3. The graph of the decomposed amount of oxalic acid (molec/ /cm$^3$) function of irradiation time (figs. 1, 2) shows that the decomposed quantity of oxalic acid increases proportionally to the applied dosis i.e.

the reaction is of order zero. This proportionality maintains only for decompositions below 30% from the initial amount of oxalic acid.

At the same time by graphically representing the present amount of oxalic acid (molec/cm$^3$) as function of $\sqrt{t}$, straight lines are obtained (figs. *2a*, *2b*, *2c*). This regularity shows that one might here deal with a diffusion-controlled process.

## MECHANISM OF REACTION

In accordance with the theory of the indirect reaction the water molecules practically absorb the energy of the radiations, this resulting in their decomposition as free H and OH radicals, promoters of the actions upon the substances dissolved in water. These radicals initiate two kinds of concurrent reactions some of them recombination reactions, the others, the reactions of these radicals with the dissolved substance.

As known, in solution, the oxalic ions tend to dimerize $2C_2O_4^{--} \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} (C_2O_4^{--})_2$. The radical which reacts with the oxalic ion is OH with formation of $OH^-$, this accounting for the increase in the pH of the solution after irradiation as against the nonirradiated solution (pH = 6.5 to pH = 8). As a matter of fact the oxidative character of those radicals is well known.

In the liquid phase oxygenated water has been identified (with titanium sulphate) whose concentration, spectrophotometrically measured, is still below $10^{-4}$ mole/l.

In the light of these data the following mechanism may be established :

$$6H_2O \overset{k_1}{\rightsquigarrow} 6H + 6OH$$

$$2H + 2H \xrightarrow{k_2} 2H_2$$

$$H + OH \xrightarrow{k_3} H_2O$$

$$OH + OH \xrightarrow{k_4} H_2O_2$$

$$(C_2O_4^{--})_2 + OH \xrightarrow{k_7} (C_2O_4)_2^{---} + OH^{-}$$

$$(C_2O_4)_2^{---} + OH \xrightarrow{k_8} 2\,C_2O_4^{-} + OH^-$$

$$C_2O_4^{-} + OH \xrightarrow{k_9} 2CO_2 + OH^-$$

$$C_2O_4^{-} + H \xrightarrow{k_{10}} C_2O_4^{--} + H^+$$

$$H^+ + OH^- \xrightarrow{k_{11}} H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} + 4H_2O \rightsquigarrow H_2O_2 + 2OH^- + 2CO_2 + 2H_2$$

The diminution in the concentration of potassium oxalate is expressed by the following equations :

$$(1)\quad \frac{d_x}{d_t} = k_5\,(a - x)^2 - k_6\,C_D - k_{10}\,C_{C_2O_4^-}C_H$$

where $C_D$ — the concentrations of the dimer $(C_2O_4^{--})_2$.

The concentrations of the intermediates being constant, their variation in time is zero (steady state) so that we may successively write :

$$(2)\quad \frac{dC_{OH}}{dt} = 6k_1\,C_{H_2O} - k_3\,C_H C_{OH} - k_4\,C_{OH}^2 - k_7\,C_D\,C_{OH} -$$

$$- k_8\,C_{(C_2O_4)_2^{---}}\,C_{OH} - k_9\,C_{C_2O_4} - C_{OH} = 0$$

$$(3)\quad \frac{dC_H}{dt} = 6\,k_1\,C_{H_2O} - 2\,k_2\,C_{OH}^2 - k_3\,C_H\,C_{OH} - k_{10}\,C_{C_2O_4} - C_H = 0$$

$$(4)\quad \frac{dC_{C_2O_4^-}}{dt} = k_8\,C_{(C_2O_4)_2^-}C_{OH} - k_9 C_{C_2O_4^-}C_{OH} - k_{10}\,C_{C_2O_4}C_H = 0$$

$$(5)\quad \frac{d\,C_{(C_2O_4)_2^{---}}}{dt} = k_7\,C_D\,C_{CH} - k_8 C_{(C_2O_4)_2^{---}}\,C_H = ($$

$$(6)\quad \frac{dC_D}{dt} = k_5\,(a - x)^2 - k_7\,C_D C_{OH} - k_6\,C_D = 0.$$

From (6) it results :

$$C_D = \frac{k_5\,(a - x)^2}{k_6 + k_7\,C_{OH}}$$

From (4) + (5) we also get :

$$C_{C_2O_4^-} = \frac{k_7\,C_{OH}\,C_D}{k_9\,C_{OH} + k_{10}\,C_H} = \frac{k_7\,k_5\,(a - x)^2\,C_{OH}}{(k_5 + k_7\,C_{OH})\,(k_9\,C_{OH} + k_{10}\,C_H)}$$

By subtracting (1) from (6) we get

$$\frac{dx}{dt} = k_7 C_D\,C_{OH} - k_{10} C_{C_2O_4} - C_H = \frac{k_5\,k_7\,k_9\,C_{OH}^2\,(a - x)^2}{(k_6 + k_7\,C_{OH})\,(k_9\,C_{OH} + k_{10}\,C_H)}$$

For a solution with a given concentration, a certain pH and for identical irradiation conditions (the same cell and a source with a similar activity), the stationary concentrations of the H and OH radicals do not vary in time so that the factor :

$$\frac{k_5\,k_7\,k_9\,C_{OH}^2}{(k_6 + k_7\,C_{OH})\,(k_9\,C_{OH} + k_{10}\,C_H)}$$

is constituted only of constants. We therefore may denote it by the constant $k$ and thus :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

i.e. the differential equation of a reaction observing a second order kinetics, a result in good agreement with the experimental data.

In an acid medium the reaction speed is much greater than in a neutral medium ; this presumes the existence of an excess of OH radicals due to the reaction of excited water molecules ($H_2O^*$) with ($H^+$) protons.

The excited water molecules appear as a result of the impact of secondary electrons of small energy (underexcitation electrons) with the water molecules. The dissociation of water molecules into free H and OH radicals is highly unlikely in liquid water as against water in vapours state, due to the high density of the medium ; this causes the H and OH radicals, which are the result of the dissociation of excited water molecules, not to move away to great distances so that they recombine and form again water molecules.[5]

In an acid medium the decomposition of the excited water molecules into radicals occurs due to their reactions with the protons. [6]

$$H_2O^* + H^+ \longrightarrow H_2^+ + OH$$

Since the secondary electrons forming the excited water molecules are nonhomogeneously produced in space, the distribution of $H_2O^*$ and resp. of the resulting OH radicals will also be nonhomogeneous. That is why in this case the diffusion process has to be considered when elaborating the mechanisms.

In accordance with the above mentioned we found out the following reaction mechanism for the radiolysis of the oxalic acid :

$$5H_2O \overset{k_0}{\rightsquigarrow} 5H + 5OH$$

$$2H + 2H \xrightarrow{k_1} 2H_2$$

$$OH + OH \xrightarrow{k_2} H_2O_2$$

$$H + OH \xrightarrow{k_3} H_2O$$

$$C_2O_4H_2 + OH \xrightarrow{k_4} CO_2 + H_2O + \dot{C}OOH$$

$$\dot{C}OOH + OH \xrightarrow{k_5} H_2O + CO_2$$

$$\dot{C}OOH + \dot{C}OOH \xrightarrow{k_6} C_2O_4H_2$$

[5] Discussion, *J. Chim. phys.*, **52**, 542 (1955).

[6] P. Baxendale, *Radiation Res.*, Suppl., **4**, 123 (1964).

The variation in the concentration of oxalic acid will be accordingly expressed as :

$$-\frac{\mathrm{d}\,(a-x)}{\mathrm{d}t} = -k_4\,(a-x)\,C_{OH} + k_6\,C_R^2 \qquad C_R = C_{COOH} \tag{1}$$

In accordance with the steady state principle the concentrations of the intermediates $C_H$, $C_{OH}$, $C_{COOH} = C_R$ become

$$\frac{\mathrm{d}_{CH}}{\mathrm{d}t} = 5k_0\,C_{H_2O} - 4\,k_1\,C_H - k_3\,C_H\,C_{OH} = 0 \tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}_{COH}}{\mathrm{d}t} = 5k_0 C_{H_2O} - k_3\,C_H\,C_{OH} - k_4\,(a-x)\,C_{OH} - k_5\,C_R\,C_{OH} - k_2 C_{OH}^2 = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}_{CR}}{\mathrm{d}t} = k_4\,(a-x)\,C_{OH} - k_5\,C_R\,C_{OH} - k_6 C_R^2 = 0. \tag{4}$$

From (1) + (4) results :

$$\frac{\mathrm{d}\,(a-x)}{\mathrm{d}t} = k_5\,C_R\,C_{OH} \tag{5}$$

The concentration of the OH radicals may be expressed taking into account the diffusion process by a relation with the general form :

$$C_{OH} = \frac{A}{\sqrt{t}}\,e^{\frac{r^2}{4Dt}}$$

where $A$ = a parameter dependent on the geometrical form of the radicals' distribution by diffusion (spherical, cylindrical, spheroidal).

The exponential equation develops in series and since the exponent assumes a small value $\frac{r^2}{4Dt} \rightarrow 0$ we neglect the other terms as against unit :

$$e^{-\frac{r^2}{4Dt}} = 1 - \frac{r^2}{4Dt} + \ldots \cong 1$$

then relation (5) becomes either

$$\frac{\mathrm{d}\,(a-x)}{\mathrm{d}t} = k_5\,C_R\,\frac{A}{\sqrt{t}}$$

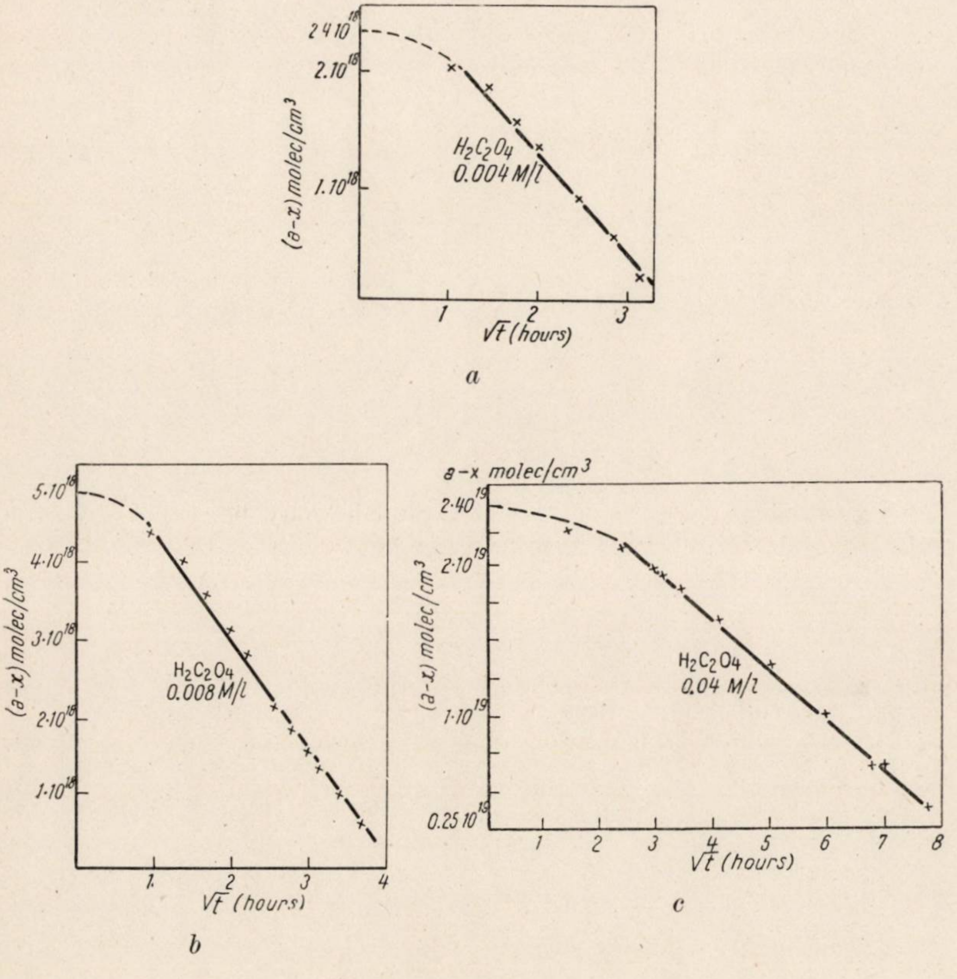
or

$$\mathrm{d}\,(a-x) = 2k_5\,C_R\,A\,\frac{\mathrm{d}t}{2\sqrt{t}}$$

By integrating we get : $a - x = 2k_5\,C_R A\,\sqrt{t}$

where $k = 2k_5\,C_R A$

Relation $a - x = k\sqrt{t}$ is experimentally checked up, as seen in figures (2*a*, 2*b*, 2*c*) where on the ordinate there are represented the quantities $a - x$ molec/cm$^3$ and on the abscissa, $\sqrt{t}$.



*a*

*b*

*c*

Fig. 2. — Variation of the undecomposed acid oxalic amount as function of square root time.

*a*, 0.004 mole/l ; *b*, 0.008 mole/l; *c*, 0.04 mole/l

For a short irradiation time a deviation from linearity is noticed; the concentrations $(a - x)$ depend therefore not only on $\sqrt{t}$ but also on the concentration of the intermediate radicals until these latter reach the constant value corresponding to the steady state.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 661–669 (1933)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 671–677 (1968)

# DIE METHANOXYDATION IN GEGENWART VON SALPETERSÄURE. II

## ÜBER DIE BEDINGUNGEN DER „TEMPERATURMAXIMUM"-BILDUNG

A. B. NALBANDIAN, ILEANA IOSIF und I. A. SCHNEIDER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie,
Bukarest, str. Dumbrava Roşie, 23
und aus dem Institut für Chemische Physik der Akademie ~~der Wissenschaften~~, Moskau

*Eingegangen am 6. Oktober 1967*

In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse besprochen die bei den Forschungen über die Verhältnisse der Entstehung des Temperaturmaximums während der Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure erzielt wurden.

In einer vorangehenden Arbeit[1] wurde gezeigt, daß sich eine der „kalten Flamme" ähnliche Erscheinung auch bei der beschleunigten Methanoxydation einstellt, wobei festgestellt wurde, daß das dieser Erscheinung charakteristische Entstehen des Temperaturmaximums sowohl in Gegenwart von Salpetersäure, als auch in Gegenwart von Stickstoffdioxid auftritt. Es scheint somit nicht an die Natur des Beschleunigers gebunden zu sein. In vorliegender Arbeit befassen wir uns näher mit den Verhältnissen, die zur Entstehung des Temperaturmaximums in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Gemisches und der Salpetersäurekonzentration im Reaktionsgemisch sowie von der Anfangstemperatur des Reaktors führen.

## EXPERIMENTELLES

Die kinetische Untersuchung der Methanoxydation mit Luft (im konstanten Verhältnis $CH_4$ : Luft = 1 : 2) wurde nach der Fließmethode in einem mit Quarzbruchstücken angefüllten Quarzreaktor bei 480°, 500° und 520° ausgeführt. Die Reaktoroberfläche ist vorhergehend mit einer 2proz. $K_2B_2O_7$-Lösung behandelt worden. Der 9,5 cm lange Reaktor dessen freies Volumen $V = 0{,}168$ cm$^3$/cm betrug, befand sich in einem mit Kanthaldraht gewickelten, 15 cm langen Ofen. Die Temperaturverteilung längs des Reaktors wurde mit einem Chromel-Alumel-thermoelement, das sich in einem Innenrohr des Reaktors befand, gemessen und mit einem elektronischen Kompensationsschreiber Typ „Norma" registriert.

---

[1] I. A. Schneider, O. I. Ivanov und A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* im Druck).

Es wurden 99,9 %iges Methan und Luft aus Stahlflaschen und wasserfreie Salpetersäure, die aus konzentrierter Salpetersäure und freies $SO_3$ enthaltender Schwefelsäure durch Destillation im Vakuum dargestellt worden war, benützt.

Die Reaktionsprodukte und nichtreagierten Gase wurden gaschromatographisch, nach einer eigens zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Methode [2] analysiert.

In Vorversuchen ist festgestellt worden, daß die Höhe des Temperaturmaximums im Vergleich zu der anfänglichen Ofentemperatur sowohl von der Salpetersäurekonzentration, als auch von der Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches abhängt, wogegen seine Lage nur von der Fließgeschwindigkeit bestimmt wird. Einmal eingestellt, ist das Temperaturmaximum im allgemeinen stabil, sowohl in bezug auf seine Lage, als auch vor allem in bezug auf seine Höhe, wie aus über 4 Std. lang ausgeführten Versuchen hervorgegangen ist. Nur bei kleineren Fließgeschwindigkeiten des Reaktionsgemisches machen sich geringe Schwankungen in der Lage und Höhe des Temperaturmaximums bemerkbar.

Nachdem die Lage des Temperaturmaximums für die jeweiligen Reaktionsbedingungen festgelegt worden war, wurde in besonderen Versuchen die Wachstumsgeschwindigkeit der Temperatur in der Maximumslage verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß bei höheren Fließgeschwindigkeiten des Reaktionsgemisches der Temperaturanstieg eine ,,Induktionsperiode'' aufweist. Bei niederen Fließgeschwindigkeiten, bei denen die Höhe des Temperaturmaximums gegen die Ofentemperatur 100° kaum überschreitet, weist die Wachstumskurve keine Neigungsänderung auf, so daß zwischen ,,Induktionsperiode'' und ,,Wachstumsperiode'' kein Unterschied mehr erkenntlich ist. Die Dauer des Temperaturanstiegs hängt charakteristisch von der Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches ab, doch beträgt sie im allgemeinen weniger als 10 Min. Die der ,,kalten Flamme'' ähnliche Erscheinung ist genau reproduzierbar, so daß jede geringste Änderung der Reaktionsbedingungen sich in einer Schwankung des Temperaturmaximums widerspiegelt.

Dieses Studium der der kalten Flamme ähnlichen Entstehung des Temperaturmaximums wurde von einer genauen Untersuchung der Reaktionsproduktenzusammensetzung begleitet, um einen möglichen Zusammenhang feststellen zu können. Die Analysen sind immer nur nach dem Einstellen des Temperaturmaximums ausgeführt worden. Die betreffenden Ergebnisse werden in einer weiteren Arbeit veröffentlicht.

## EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abbildung 1 sind vergleichsweise die Temperaturverteilungen entlang des Reaktors in willkürlichen Werten (in cm, am Registrierpapier abgemessen), nach Einstellung des Temperaturmaximums, für verschiedene Fließgeschwindigkeiten des Reaktionsgemisches mit 5% $HNO_3$ bei einer Anfangstemperatur des Reaktors von $T_i = 500°$ dargestellt. Die mit $X$ bezeichnete Kurve entspricht der Anfangstemperaturverteilung ohne Gasstrom bei $T_i = 500°$. Wie ersichtlich weist die Anfangstemperaturverteilung eine Reaktionszone von 6,5 cm auf (zwischen 3,5 und 10 cm des Reaktors). (Unter Reaktionszone ist der Teil des Reaktors zu verstehen, in dem die Differenz zwischen der Höchsttemperatur und dem jeweilig gemessenen Werte 5° nicht überschreitet). Es wird hervorgehoben, daß die Fließrichtung der Temperaturregistrierrichtung entgegengesetzt war, weil der Ofenausgang willkürlich mit Null bezeichnet worden ist.

---

[2] I. Iosif und I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 445 (1964).

Eine beginnende Tendenz der Maximumsbildung unter erwähnten Bedingungen macht sich bei einer Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches ab 600 cm³/Min. bemerkbar, wobei sich die Lage des Maximums

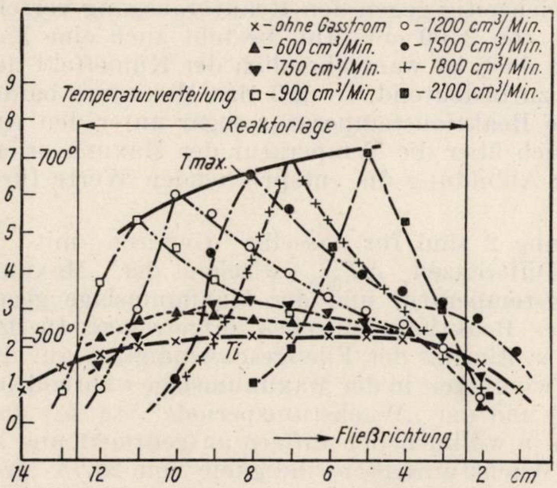


Abb. 1. — Temperaturverteilung entlang des Reaktors in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Gasstromes für Gemische mit 5 % $HNO_3$ bei $T_i = 500°$.

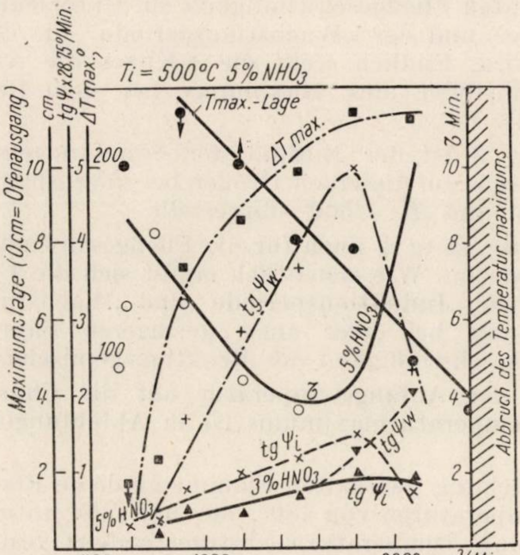


Abb. 2. — Änderung von $\Delta T_{max}$ und Lage des Temperaturmaximums in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Gasstromes für Gemische mit 5 % $HNO_3$ und $T_i = 500°$.

gegen den Reaktoreingang verschiebt. Bei 900 $cm^3$/Min. kann schon von einem regelrechten Temperaturmaximum gesprochen werden, das sich bei weiterer Steigerung der Fließgeschwindigkeit erhöht und verengt, wobei es sich gleichzeitig gegen den Reaktorausgang verschiebt. Bei einer Geschwindigkeit von 2400 $cm^3$/Min. besteht auch eine kleine Maximumbildungstendenz, doch ist wahrscheinlich der Kühleffekt der kalten Reaktionsgase schon zu bedeutend, so daß das Maximum bald in sich zusammenfällt und die Reaktionstemperatur sogar unter den Anfangswert von 500° fällt. Um sich über die Temperatur der Maxima orientieren zu können, sind in der Abbildung die entsprechenden Werte für 500° und 700° angezeichnet.

In Abbildung 2 sind für dasselbe Gemisch mit 5% $HNO_3$ und $T_i = 500°$ die Differenzen $\Delta T_{max}$ zwischen der Maximumstemperatur und der Anfangstemperatur und der Maximumslage gegen die Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aufgetragen. In derselben Abbildung ist auch der Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Temperaturwachstumsgeschwindigkeit in der Maximumslage während der „Induktionsperiode" (tg $\psi_i$) und der „Wachstumsperiode" (tg $\psi_w$) dargestellt. Diese Werte sind auch in willkürlichen Ziffern ausgedrückt und zwar entspricht tg $\psi = 1$ einer Wachstumsgeschwindigkeit von 28,75° pro Minute. Vergleichsweise sind auch die Wachstumsgeschwindigkeiten für das Reaktionsgemisch mit 3% $HNO_3$ wiedergegeben. Wie ersichtlich wächst tg $\psi$ mit der Fließgeschwindigkeit, wobei ein Höchstwert angestrebt wird. Es wird hervorgehoben, daß erst bei einer für eine gegebene Säurekonzentration bestimmten Fließgeschwindigkeit ein Unterschied zwischen der „Induktionsperiode" und der „Wachstumsperiode" für den Temperaturanstieg möglich wird. Endlich stellt die $\tau$-Kurve die Abhängigkeit der Zeitdauer zum Einstellen des Maximums bei dem Reaktionsgemisch mit 5% $HNO_3$ dar.

In Abbildung 3 ist der Einfluß der Säurekonzentration im Anfangsreaktionsgemisch auf dieselben Größen bei einer Fließgeschwindigkeit von 1800 $cm^3$/Min. und $T_i = 500°$ dargestellt.

Vergleichsweise ist tg $\psi_i$ auch für die Fließgeschwindigkeit von 1500 $cm^3$/Min. wiedergegeben. Wie ersichtlich ergibt sich die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen „Induktionsperiode" und „Wachstumsperiode" des Temperaturmaximums bei einer umso geringeren Säurekonzentration, je größer die Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches ist.

Der Einfluß der Anfangstemperatur auf die Charakteristika der Entstehung des Temperaturmaximums ist in Abbildungen 4 and 5 wiedergegeben.

Die der Entstehung der kalten Flamme ähnliche Erscheinung wurde bei den Anfangstemperaturen von 480°, 500° und 520° untersucht. Bei 480° kann kaum von einer Temperaturwachstumstendenz gesprochen werden. Bei dieser Temperatur überwiegt noch der Abkühlungseinfluß der Reaktionsgase infolge ihrer hohen Fließgeschwindigkeit, so daß das ursprüngliche Temperaturmaximum bald unter den Anfangswert zurückfällt.

Bei Vergleich der in Abbildung 4 und 5 dargestellten Werte ergibt sich, daß von den untersuchten Anfangstemperaturen, die Temperatur von 500° zu den höchsten Maxima führt. So z. B. ergaben sich bei

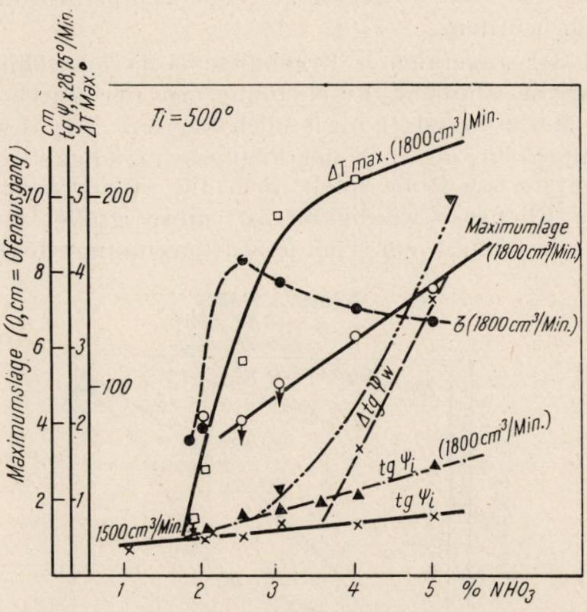


Abb. 3. — Der Einfluß der Konzentration der Salpetersäure auf $\Delta T_{\max}$ und die Lage des Temperaturmaximums bei einer Fließgeschwindigkeit von 1800 cm³/Min. und $T_i = 500°$.

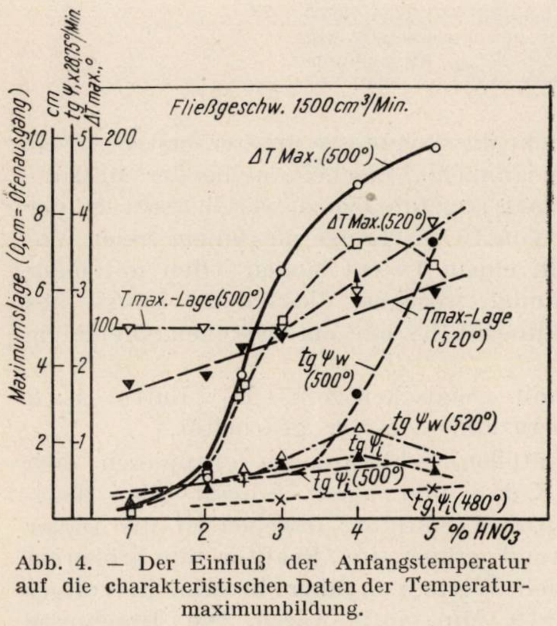


Abb. 4. — Der Einfluß der Anfangstemperatur auf die charakteristischen Daten der Temperaturmaximumbildung.

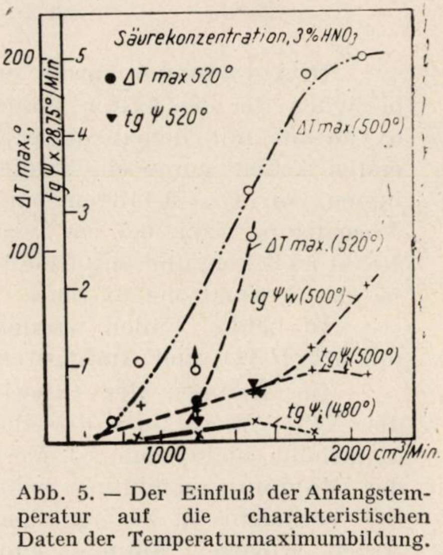


Abb. 5. — Der Einfluß der Anfangstemperatur auf die charakteristischen Daten der Temperaturmaximumbildung.

520° Maxima bis zu 670°, wogegen bei 500° Temperaturen Maxima von über 720° erzielt wurden.

Aufgrund der angeführten Ergebnisse läßt sich schließen, daß die der kalten Flamme ähnliche Erscheinung bei der durch Salpetersäure beschleunigten Methanoxydation ziemlich begrenzt ist, sowohl bezüglich der Anfangstemperatur, als auch der Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches. Eine gewisse Rolle spielt auch die Säurekonzentration u. zw. je geringer die Fließgeschwindigkeit ist, umso größer muß die Säurekonzentration sein, damit ein Temperaturmaximumseffekt erzielt wird.

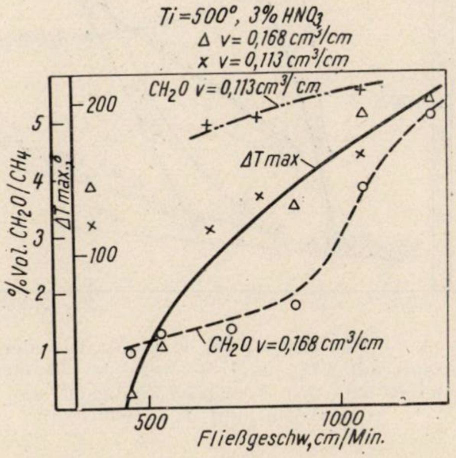


Abb. 6. — Der Einfluß des freien Reaktorvolumens auf den Prozentsatz von Formaldehyd und $\Delta T_{\max}$ für Gemische mit 3% $HNO_3$ und $T_i = 500°$.

In Abbildung 6 wurde versucht die Ergebnisse unserer ersten Arbeit bezüglich der der kalten Flamme ähnlichen Erscheinung bei der Methanoxydation mit den in dieser Arbeit angeführten zu vergleichen. In der ersten Arbeit wurde ein Reaktor von 16 cm Länge mit einem freien Volumen von $V = 0{,}113$ cm³/cm (in einem 14 cm langen Ofen mit einer Normalzone von 6,5 cm) verwendet, wogegen diesmal die Länge des Reaktors 9,5 cm und das freie Volumen 0,168 cm³/cm betrugen (Ofenlänge 15 cm, Normalzone 6,5 cm).

In beiden Fällen wurden mit Gemischen von $CH_4$ : Luft $= 1 : 2$ mit 3% $HNO_3$ und Anfangstemperaturen von 500° gearbeitet.

Im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen gruppieren sich die $\Delta T_{\max}$-Werte um dieselbe Kurve und somit scheint die Maximumshöhe nicht vom $S/V$-Verhältnis beeinflußt; dagegen ist die Dauer der Maximumausbildung bedeutend größer im Reaktor mit größerem $S/V$-Verhältnis u. zw. ergaben sich Werte von über 30 Min. in voriger Arbeit, wogegen diesmal kaum 10 Min. nötig waren. Die Ergebnisse der Formaldehydbildung sind weniger vergleichbar, da nachträglich festgestellt worden ist, daß die in der ersten Arbeit verwendete volumetrische Methode von $NO_2^-$-Ionen, die immer in der wässerigen Lösung gegenwärtig sind, beeinflußt wird.

Um den Vergleich der betreffenden Ergebnisse zu erleichtern, sind in Abbildung 6 die $\Delta T_{max}$-Werte in Abhängigkeit einer linearen Fließgeschwindigkeit in cm/Min. (die durch Division der in $cm^3$/Min. ausgedrückten Fließgeschwindigkeit durch das jeweilige freie Volumen erhalten wurde) dargestellt.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 679–682 (1968)

# EFFECT OF TEMPERATURE ON CHEMISORPTION ON FINELY DISPERSED PLATINUM SUPPORTED ON ALUMINA

D. CISMARU and AL. FRUMA

Centre of Physical Chemistry, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received September 13, 1967*

The variation with temperature and pressure of hydrogen chemisorption on platinum supported on alumina has been investigated in the 250–450° temperature range and at pressures between $4 \times 10^{-2}$ and 120 torr in view of establishing the optimum conditions to determine the degree of platinum dispersion.

## INTRODUCTION

In a previous paper,[1] hydrogen adsorption on platinum supported on alumina was investigated in view of determining the degree of platinum dispersion.

Similar studies have also been carried out by other authors. [2–14] In our paper mentioned above, the pressure range of hydrogen in which Langmuir's isotherm is applicable was extended, and a much lower temperature than the one used by the authors mentioned was determined.

The aim of this paper is to study the variation of hydrogen chemisorption in a given temperature and pressure range, namely between

---

[1] D. Cismaru and Al. Fruma, *Rev. Roumaine Chimie*, **13**, 139 (1968).

[2] G. K. Boreskov and A. P. Karnaukov, *Zhur. fiz. Khim.*, **26**, 1814 (1952).

[3] L. Spenadel and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **64**, 204 (1960).

[4] S. F. Adler and J. Keavney, *J. Phys. Chem.*, **64**, 208 (1960).

[5] A. G. Mills, S. Weller and E. B. Cornelius, "Actes 2e Congr. Intern. de Catalyse", Paris, vol. 2, 1966, Ed. Technique, Paris, 1961, p. 2221.

[6] S. F. Adler, R. A. Hermann, M. S. Goldstein and R. M. De Baun, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2189 (1961).

[7] H. J. Gruber, *J. Phys. Chem.*, **66**, 68 (1961).

[8] T. R. Hughes, R. J. Houston and R. Sieg, *Ind. Eng. Chem. Process Design*, **1**, 96 (1967).

[9] C. R. Adams, K. B. Benesi, R. Curtis and R. Meisenheimer, *J. Catalysis*, **1**, 366 (1962).

[10] P. Debye and B. Chu, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1021 (1962).

[11] B. Chu, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1916 (1963).

[12] W. Hall and F. Lutinsky, *J. Catalysis*, **2**, 516 (1963).

[13] H. Maat and L. Moscou, "Proc. of the Third International Congress on Catalysis", Amsterdam, vol. 2, 1964, Ed. North Hall, Amsterdam, 1965, p. 1227.

[14] J. Benson and M. Boudart, *J. Catalysis*, **4**, 704 (1965).

250 and 450° and between $4\times10^{-2}$ and 120 torr. The results will allow us to establish the temperature and pressure conditions at saturation chemisorption.

## PROCEDURE

The volumetric glass apparatus for gas-solid adsorption measurements described in paper [1] was utilized. For adsorption measurements a quantity of 2 g SBK catalyst containing. 0.343 % Pt in weight was used. Measurements were made at pressures of $4\times10^{-2}$ ; $1\times10^{-1}$ ; $2\times10^{-1}$ ; $5\times10^{-1}$ ; 10 ; 20 ; 50 ; 70 ; 100 ; 120 torr at the temperatures of 250°, 350° and 450°

## RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results for hydrogen chemisorption are shown in figures 1 and 2 in μmol. $H_2$/g.cat. — $p$ torr coordinates, namely in fig. 1 for pressures comprised between $4\times10^{2}$ and $5\times10^{-1}$ torr and in figure 2 for pressures between 5 and 120 torr. Note that for all the temperatures used, the quantity of hydrogen adsorbed per g of catalyst increases with pressure up to 70 torr, after which it remains constant.

*Table 1*

**Experimental and computed values of hydrogen adsorption on SBK catalyst**

| Pressure torr | 250° | | 350° | | 450° | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ads. quant. exp.,μ mol/g cat. | ads. quant. comp., μ mol/g cat. | ads. quant. exp.,μ mol/g cat. | ads. quant. comp., μ mol/g cat. | ads. quant. exp.,μ mol/g cat. | ads. quant. comp., μmol/g cat. |
| $4\times10^{-2}$ | 0.53 | 0.53 | 0.44 | 0.44 | 0.30 | 0.29 |
| $1\times10^{-1}$ | 0.85 | 0.84 | 0.70 | 0.70 | 0.47 | 0.47 |
| $2\times10^{-1}$ | 1.10 | 1.20 | 0.90 | 0.91 | 0.64 | 0.62 |
| $5\times10^{-1}$ | 1.35 | 1.67 | 1.12 | 1.28 | 0.82 | 0.90 |
| 10 | 3.60 | 3.65 | 2.40 | 2.45 | 2.00 | 1.95 |
| 20 | 5.70 | 5.35 | 4.00 | 4.00 | 2.70 | 2.70 |
| 50 | 7.70 | 7.70 | 6.50 | 6.44 | 4.30 | 4.17 |
| 70 | 8.59 | 8.59 | 7.20 | 7.20 | 5.00 | 4.75 |
| 100 | 8.59 | 8.59 | 7.20 | 7.20 | 5.00 | 4.75 |

Figure 3 shows Langmuir's isotherm in $1/v\ (cm^3H_2/g\ Pt)^{-1} - 1/p\ (torr)^{-1/2}$ coordinates at the temperatures of 250° ; 350° and 450°, considering the fact that hydrogen is adsorbed dissociatedly. [15–16].

Computing the ratio H/Pt one finds a value of 0.98, at saturation (70 torr), for a temperature of 250°, equal to that obtained by the authors in their previous paper at room temperature, thus confirming Spenadel-Boudart's hypothesis [3] that at the temperature of 250°, at saturation, an atom of adsorbent corresponds to every atom of adsorbate.

[15] P. Elen, *Adv. Catalysis*, **1**, 176 (1948).
[16] J. Beer, *Adv. Catalysis*, **8**, 68 (1956).

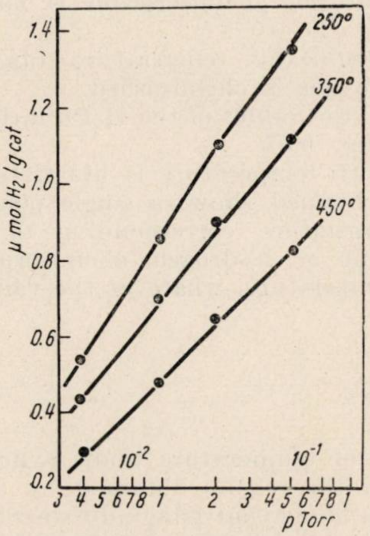


Fig. 1. — Low pressure adsorption isotherms.

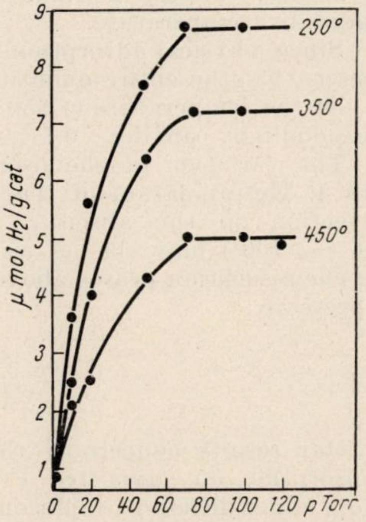


Fig. 2. — High pressure adsorption isotherms.

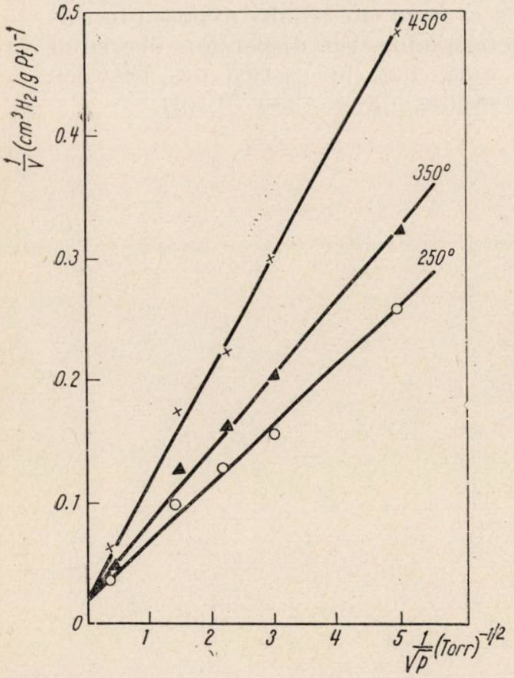


Fig. 3. — Langmuir's adsorption isotherms.

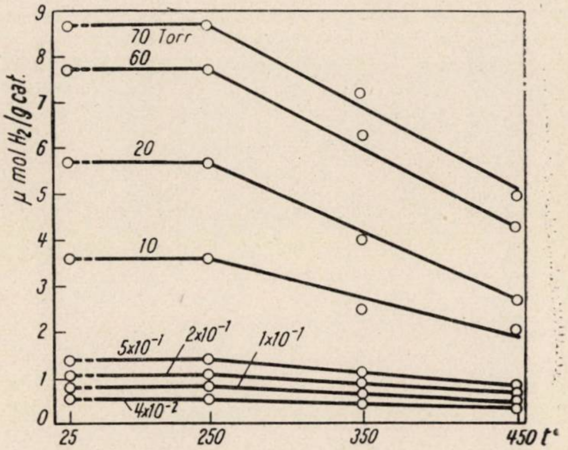


Fig. 4. — Adsorption variation with temperature (isobar).

Hence, between 25 and 250°, hydrogen chemisorption is not influenced by temperature.

Since physical adsorption is excluded in this temperature range [7], it means that the entire quantity of hydrogen is chemisorbed.

At the temperature of 350 and 450° the values of the H/Pt ratio are correspondingly smaller : 0.71, respectively 0.57.

The variation of chemisorption with temperature is illustrated in figure 4. Extrapolation of the curves obtained shows a single point of intersection on the abscissa. The temperature corresponding to this point (~ 700°) may be a critical point of hydrogen chemisorption, since chemisorption ceases above this temperature, whatever the value of the pressure.

## CONCLUSIONS

Our results concerning the effect of temperature upon hydrogen chemisorption on supported Pt confirm the results obtained by other authors under different conditions. It was found that Langmuir's isotherm equation is appliable to the phenomenon of hydrogen chemisorption on supported Pt in a wide range of pressures and temperatures. One notices that, whatever the temperature, starting from the pressure of 70 torr the saturation pressures are approximately the same. From the author's results in the paper mentioned,[1] as well as from the results exposed in this paper, one deduces that, in view of determining the dispersion degree of Pt supported on SBK-type catalyst, work may be carried out between the temperatures of 25—250° and at pressures higher than 70 torr.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 683–686 (1968)

# ON THE VARIATION OF THE SCATTERING COEFFICIENT $p$ OF ELECTRONS FROM THIN SILVER FILMS AFTER OXYGEN CHEMISORPTION

N. I. IONESCU

Institute for Physical Chemistry of the Academy of the
Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received October 14, 1967*

The results of the calculation of the variation of the scattering coefficient $p$ of electrons from thin silver films after oxygen chemisorption effected by means of a formula deduced in the present paper, have shown that the obtained change is small.

In a previous paper [1] we have shown that the ratio of the thin silver films thickness before and after oxygen adsorption can be determined by the relationship :

$$\frac{d_0}{d_1} = \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_1}\cdot\frac{R_1}{R_0}\right)^{3/8} \tag{1}$$

in which $d_0$, $\alpha_0$ and $R_0$ represent respectively the thickness, the temperature coefficient of resistance and the electric resistance for the clean film, and $d_1$, $\alpha_1$ and $R_1$ the same magnitudes for the gas covered one

The formula (1) was obtained assuming that all the electrons are scattered by the film's surface in a diffuse way, that is $p = 0$, value which does not change after adsorption.

Because the existence of a scattering coefficient $p$, different from zero, could be justified in vacuum-evaporated silver and gold films [2–8] by the results of electrical conductivity and magnetoresistance experiences, we aim at studying in the present paper, the case in which $p \neq 0$ for, the clean film and modifies after gas adsorption.

---

[1] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1267 (1966).

[2] K. L. Chopra, L. C. Bobb and M. H. Francombe, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1699 (1963).

[3] K. L. Chopra and L. C. Bobb, *Acta Met.*, **12**, 807 (1964).

[4] K. L. Chopra, *Phys. Letters*, **15**, 21 (1965).

[5] K. L. Chopra, *Phys. Rev.*, **155**, 660 (1967).

[6] D. C. Larson and B. T. Boiko, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 155 (1964).

[7] J. P. Broquet and V. Nguyen Van, *Surface Sci.*, **6**, 98 (1967).

[8] R. Nossek, in "Basic problems in thin film physics", ed. R. Niedermayer and H. Mayer, Göttingen, Vandenhoeck and Ruprecht, 1966, p. 550.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

We consider $p \neq 0$, but of the same order of magnitude as the value of the ratio $d/l$, in which $l$ is the mean free path of the electrons.

In this case, for thin metallic films :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{\rho_\infty}{\rho} = f\,(d/l,\ p) \tag{2}$$

where $\sigma_\infty$ and $\rho_\infty$ represent the conductivity respectively the specific resistance of the bulk metal, $\sigma$ and $\rho$ the same magnitudes for the thin film.

For $d/l \leqslant 0.2$, $f\,(d/l,\ p)$ can be expressed [9] as :

$$f\,(d/l,\ p) = \frac{3}{4}\frac{d}{l}(1 + 2\,p)\left(\ln\frac{l}{d} + 0.4228\right) \tag{3}$$

The electric resistance of a thin film is given [10] by :

$$R = \rho\frac{F}{d} \tag{4}$$

in which $F$ is a nondimensional factor which takes into consideration the geometrical aspect of the conductor, except for its thickness $d$.

Using relationship (2) the expression (4) becomes :

$$R = \rho_\infty\frac{F}{f\,(d/l,\ p)\,d} \tag{5}$$

Obtaining the explicit form of $\rho_\infty$ and $f\,(d/l,\ p)$ and using the same computation method described in a previous paper [1] one obtains :

$$R = \frac{A}{(1 + 2p)\ln\dfrac{\beta l}{d}N^{2/3}d^2} \tag{6}$$

But

$$\ln\frac{\beta l}{d} = \frac{\alpha_\infty}{\alpha} \tag{7}$$

also in the present case[9].

If the value 0 is assigned to all factors giving the resistance of the clean film and the value $l$ all those responsible for the resistance of the film with the adsorbed gas, then the ratio $R_1/R_0$ will be :

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\dfrac{A\alpha_1}{(1 + 2p_1)\,\alpha_\infty N_1^{2/3}d_1^2}}{\dfrac{A\alpha_0}{(1 + 2p_0)\,\alpha_\infty N_0^{2/3}d_0^2}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\left(\frac{N_0}{N_1}\right)^{2/3}\left(\frac{d_0}{d_1}\right)^2\left(\frac{1 + 2p_0}{1 + 2p_1}\right) \tag{8}$$

---

[9] D. S. CAMPBELL, in "The use of thin films in physical investigations", ed. J. C. ANDERSON, Academic Press, London and New York, 1966, p. 299.

[10] G. WEDLER and M. FOUAD, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **40**, 12 (1964).

Because between the film thickness and the number of free electrons, due to the working conditions,[11] one can establish a proportionality[1] relationship, formula (8) becomes :

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\left(\frac{d_0}{d_1}\right)^{8/3}\left(\frac{1+2p_0}{1+2p_1}\right) \tag{9}$$

But

$$\frac{1+2p_0}{1+2p_1} \simeq 1 + 2p_0 - 2p_1 = 1 + 2\,\Delta p \tag{10}$$

where $\Delta p = p_0 - p_1$.

By relationship (10), expression (9) is written as :

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\left(\frac{d_0}{d_1}\right)^{8/3}(1 + 2\,\Delta p) \tag{11}$$

from which :

$$\Delta p = \frac{\dfrac{R_1}{R_0}\dfrac{\alpha_0}{\alpha_1}\left(\dfrac{d_1}{d_0}\right)^{8/3} - 1}{2} \tag{12}$$

To obtain the variation $\Delta p$, the ratio $d_1/d_0$ must be known. Previously, we have shown[1] that the decrease in effective thickness of thin silver films due to oxygen adsorption $\delta = d_0 - d_1$, can be very well calculated by the approximate formula :

$$\delta = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_1} \tag{13}$$

In order to determine $\Delta p$ by equation (12) we used data previously published.[1] The results obtained are listed in table 1.

*Table 1*

**Variation of scattering coefficient $p$ of electrons after oxygen chemisorption**

| Film's thickness in Å | $R_0$ Ω | $R_1$ Ω | $\alpha_0 \cdot 10^3$ degree$^{-1}$ | $\alpha_1 \cdot 10^3$ degree$^{-1}$ | $\delta$ in Å | $d_1$ in Å | $\frac{d_1}{d_0}$ | $\Delta p \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | 15.202 | 16.933 | 1.424 | 1.301 | 3.88 | 37.12 | 0.905 | −3.39 |
| 46 | 16.827 | 18.867 | 1.684 | 1.584 | 2.90 | 43.10 | 0.937 | +0.10 |
| 52 | 16.694 | 18.639 | 1.457 | 1.346 | 4.29 | 47.71 | 0·917 | −2.07 |
| 56 | 17.651 | 18.597 | 2.156 | 2.045 | 3.04 | 52.96 | 0.946 | −2.10 |
| 58 | 11.034 | 12.198 | 1.464 | 1.361 | 4.39 | 53.61 | 0.924 | −5.04 |
| 65 | 16.322 | 17.673 | 1.413 | 1.351 | 2.99 | 62.01 | 0.945 | −0.06 |
|  |  |  |  |  |  |  | Mean : | −2.09 |

---

[11] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1035 (1966).

The relative variation of $p, \left(\frac{\Delta p}{p}\right)$, is about 2% ; it was found to be smaller than the relative resistance $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ and temperature coefficient of resistance variations $\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)$, which are of 10% and 6% respectively.

As easily seen, the calculation shows that the scattering coefficient $p$ alters after the adsorption of oxygen, namely it becomes greater than the initial one. Indeed, the fact that $\Delta p$ has a negative value means :

$$p_0 - p_1 < 0 \text{ or } p_1 > p_0 \tag{14}$$

because both $p_0$ and $p_1$ take by definition values in the 0—1 interval.

This could be plausibly explained by the fact that subsequent to adsorption, a superficial combination[12] between oxygen and silver occurs ; this implies the loss of metallic character of the first layer of atoms from the film[1] including their nonparticipation in the conduction process of electrons. On this account the scattering of electrons would not occur on the film surface, but on the second layer of atoms which would act as a limiting surface. As this second layer might have less defects than the first (for instance it has no surface defects) it would present improved conditions for the specularly reflection of electron i.e. for the increase in the value of coefficient $p$.

In this way, the electric resistance variations observed as a consequence of oxygen chemisorption on thin silver films, could be interpreted as a result of the simultaneous action, not only of the electronic and geometric factors, but also of the $p$ parameter. These three factors would intervene concomitantly and as a result, the experimentally determined effect is obtained. But, in a first approximation, the contribution of the factor $p$ could be neglected.

It is worth mentioning that if $\Delta p = 0$ ($p$ does not alter after adsorption, being not necessarily zero) we may easily obtain from (11) the relationship (1).

---

[12] W. M. H. SACHTLER and G. J. H. DORGELO, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **25**, 69 (1960).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 687–706 (1968)

# SELF-DIFFUSION OF INDIUM IN MOLTEN INDIUM-TIN EUTECTIC ALLOY DOWN TO THE FREEZING POINT

MARIA PETRESCU

Polytechnic Institute "Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucharest, str. Polizu, 1 and

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest str. Galaţi, 31

*Received November 7, 1967*

The self-diffusion of $In^{114}$ in In-Sn eutectic melt was studied from 119° to 300°. The capillary-reservoir method was used. Both averaging and sectioning techniques were applied; adequate solutions of the unsteady diffusion equation, as numerical tables were used for computation. A temperature dependence given by $D = (44.7 \pm 1.1) \times 10^{-5} \exp(-2778 \pm 75/RT)$ cm²/sec was obtained. The statistical analysis of experimental data for a temperature dependence of the form $D = aT^2$ or $D = aT$, as proposed by the fluctuation theory, shows that no good correlation can be obtained without a free term in these polynomial relations. The magnitude of the critical fluctuation of the free volume needed for diffusion was computed from the experimental data and good agreement with the indium ion radius was obtained. The thermodynamical correlation between the activation energy of the solute and the energies of interatomic bonds in solution is satisfactorily verified by the obtained experimental data.

## I. INTRODUCTION

The study of the atomic mobility in the metallic melts is interesting from two standpoints. The atomic transport characteristics (viscosity, diffusion), correlated with direct structural determinations (X-ray diffraction, neutron diffraction) and with measurements of thermodynamic properties, can give useful information on the structure of liquid metals.

On the other hand, the kinetics of the reactions taking place in metallic melts during extraction, refining and elaboration of the alloys depends on the mobility of the atomic species existing in the melt. The general rate of these reactions is influenced by the diffusive and convective transport in the melt. The diffusive transport, quantitatively characterized by the diffusion constants, and the convective transport dependent on the viscosity of the melt, usually occur simultaneously in the melt.

The importance of the diffusive transport significantly increases for the reactions in heterogeneous medium, because in the vicinity of the phase interfaces the convection decreases sensibly.

The eutectic solidification is a heterogeneous reaction of this sort. During the eutectic crystallization, polyphase structures are formed, which have a marked influence on the alloy properties. This influence is very important especially for foundry alloys which contain in their structure an eutectic constituent. Tiller,[1] in a thorough analysis of the polyphase solidification of alloys, points out that the morphology of the structures resulted from eutectic reaction depends on the conditions imposed on the solidification process (freezing rate, thermal gradient in the solid phase and in the melt), and on the other hand it is influenced by the intrinsic properties of the system (thermal, thermodynamic and kinetic). Among these, the magnitude of the diffusion coefficients of the components in the melt at the eutectic temperature, has a definite influence on the dimensional and morphological characteristics of the eutectic structure resulted from solidification.

The experimental determinations of the diffusion coefficients in liquid metals and alloys are more difficult and less reproducible than in solid state. The corrosive nature and the easy oxidation of the melts, the losses by volatilization and oxidation, the undesirable convection are sources of errors which must be minimized by adequate methods and constructive devices.

Up to the present, the temperature dependence of the diffusion constants has been studied for ten liquid metals.[2] The determinations of the diffusion coefficients in liquid alloys are also not very numerous. Most of these determinations in alloys are performed on dilute solutions, with the aim to study the impurity influence on the diffusivities.[3-12] A few systems have been investigated in order to follow the variation of the self-diffusion coefficients in the melt for different compositions.[13-19] These last studies include the eutectic composition, but the determinations are made on melts superheated with tens and hundreds degrees above the eutectic point.

The aim of the present paper was to determine the self-diffusion coefficient of indium in the In-Sn eutectic melt in the temperature range of the pre-freezing region.

---

[1] "Liquid Metals and Solidification", a seminar on liquid metals, Cleveland, Ohio, 1958, p. 276, 45.

[2] H. A. Walls and W. R. Upthegrove, *Acta Met.*, **12**, 461 (1964).

[3] S. I. Rothman and L. D. Hall, *Trans. AIME, J. of Metals*, **206**, 199 (1955).

[4] A. Paoleti and M. Vicentini, *Nuovo Cimento*, **14**, 748 (1959).

[5] T. F. Kassner, R. J. Russell and R. E. Grace, *Trans. ASM*, **55**, 858 (1962).

[6] M. Vicentini and A. Paoleti, *Nuovo Cimento*, **14**, 1373 (1959).

[7] C. H. Ma and R. A. Swalin, *Acta Met.*, **8**, 388 (1960).

[8] V. G. Leak and R. A. Swalin, *Trans. AIME*, **230**, 426 (1964).

[9] Y. P. Gupta, *Acta Met.*, **14**, 297 (1966).

[10] "Physical Chemistry of Process Metallurgy", Pittsburgh, 1959, p. 503, 523.

[11] J. R. Wilson, *Metallurgical Reviews*, **10**, 553 (1965).

[12] R. E. Grace and C. Derge, *Trans. AIME*, **212**, 331 (1958).

[13] H. W. Schadler and R. E. Grace, *Trans. AIME*, **215**, 559 (1959).

[14] W. F. Foley and L. E. Reid, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1782 (1963).

[15] W. F. Foley and M. T. H. Liu, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2607 (1964).

[16] M. Mirshamsi, A. Cosgarea and W. R. Upthegrove, *Trans. AIME*, **236**, 122 (1966).

[17] A. Paoleti and M. Vicentini, *J. Appl. Phys.*, **32**, 22 (1961).

[18] D. W. Morgan and T. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 51 (1954).

[19] L. Yang, M. T. Simnad and G. Derge, *Trans. AIME, J. of Metals*, **206**, 1577 (1956).

## II. EXPERIMENTAL METHOD

In liquids one can measure only the interdiffusion coefficients $D_{AB}$, when a concentration gradient is established in the diffusion couple, or the self-diffusion coefficients $D_A$ and $D_B$, when the mobility of each component of the system is followed by means of the transfer of radioactive tracers between the two parts of the diffusion couple which have the same chemical composition. The measurement of the intrinsic diffusion coefficients cannot be performed in liquids because of the impossibility to follow the displacement of inert markers.

The chief problem in the determination of the diffusion constants in liquids is to avoid convection. The solution is the decrease of the diffusion sample diameter up to about 1 mm; such samples have the form of capillary rods.

In this paper the capillary-reservoir technique [20] was used. The diffusion sample, contained in a capillary tube sealed at one end, is submerged in the liquid metallic bath in the reservoir all along diffusion. For self-diffusion determinations, the chemical composition of both the bath and the capillary are identical. A certain amount of the investigated component, either in the bath or in the capillary, is in a radioisotopic form. Two radioactivity measurements — before and after diffusion — allow the calculation of the self-diffusion coefficient of the radioactive component of the melt.

Pure elements were used for alloy preparation: a high purity indium (99.9995%) was available. As for the tin, this was 99.96%; it contained the following impurities: Pb $\leqslant$ 0.01%; Sb $\leqslant$ 0.025%; Fe $\leqslant$ $\leqslant$ 0.002%; Bi $<$ 0.002%; Cu $<$ 0.0025%; As $\leqslant$ 0.0001%. After remelting under continuous vacuum (to eliminate the volatile impurities), and after zone refining, a tin of spectral purity was obtained. During zone refining, Pb, Fe, Sb and Cu collected in the final end of the ingot, which was cut off.

Capillaries filling. The capillary-reservoir with radioactive bath-nonradioactive capillary method was used; thus all operations of capillaries preparation were made on nonradioactive samples.

The alloy for filling the capillaries was rigorously of eutectic composition, that is 47.2 at. % Sn (48 weight % Sn).[21]

In order to ensure the exact composition, after melting and homogenization, the alloy was zone-refined to eliminate the eventual proeutectic crystals.

Recent works report capillaries bored in silica, Pyrex, refractories and graphite.[22, 23, 5, 17] In view of the softness of the In-Sn eutectic alloy, the last solution was preferred. Indeed, after diffusion, the sample rods were taken out from the capillaries, undeformed, by carefully filling their graphite walls.

---

[20] T. I. Anderson and K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 381.

[21] M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", 2nd edition, McGraw-Hill Comp., New York, 1958, p. 861.

[22] L. Yang and G. Derge, *Trans. AIME*, **212**, 628 (1958).

[23] C. H. Ma and R. A. Swalin, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3014 (1962).

Pure spectral graphite rods 5 mm of diameter were used to drill the capillaries. The capillary column was 1 mm in diameter and about 20 mm long; at the upper open end, the capillary column was enlarged to form a cup 4 mm in diameter and 5 mm long. In this cup the alloy for capillary filling was introduced. An amount of alloy about five times that necessary to fill the capillary column was introduced into the cup in order to form a shrink head in which the shrink pipe gathered. Thus compact capillary metallic rods were obtained in the capillary columns.

For filling, ten graphite capillaries with the necessary amount of alloy in the cups were put in a small silica beaker, and carefully lowered to the bottom of a vertical retort, connected to a vacuum pump and a purified argon source. The system was pumped out, and when the pressure was $3\times10^{-5}$ mm Hg, the retort was introduced into a furnace at 200° and maintained 10 minutes so that the alloy in the cups melted. Purified argon gas was then admitted into the retort to push the liquid alloy into the capillaries.

The filled capillaries were examined radiographically to discard those imperfectly filled.

After cutting down the cups which contained the shrink head, the capillaries were polished on metallographic paper. The total length of the capillary after polishing was precisely measured; by subtracting from it the length of the capillary graphite bottom, the length of the capillary metallic rod was obtained. This length $l$ represents actually the height of the liquid column in which the diffusion will take place. Indeed, though by melting the alloy expands, this excess volume comes out from the capillary and mixes with the bath in the reservoir. This method of determining the height of the liquid column in which diffusion takes place is based on measurement made before diffusion.

Diffusion annealing. The diffusion annealing runs have been carried out in the apparatus shown in figure 1.

In a silica tube, two filled capillaries are held, with their open end up, by a graphite rod. Capillaries and rod screw in a little graphite disk. At its upper end, the graphite rod is fastened to a silica rod bound to a stainless steel rod, which is connected to a mechanical system used to lower the samples in the bath and to lift them out after diffusion. The lifting system is operated electrically.

At the upper end of the silica tube, a metallic cock shuts the system; a rubber gasket allows the stainless steel rod to pass tightly. A connection is made to a vacuum pump and to a purified argon source.

At the lower end of the silica tube, a Pyrex ampoule is used as a reservoir for the radioactive alloy bath.

The reservoir is introduced into the oil bath of a thermostat, for heating up to 300°. In this way, during the diffusion, the temperature of the alloy bath in the reservoir was maintained constant with great accuracy.

The diffusion annealings have been performed in a protective atmosphere of purified argon.

The following device allowed a rapid change of the samples, without solidification and cooling of the bath in the reservoir. The space above the bath was tightly separated from the remainder of the silica tube by means of a big ground one-way cock, through which the whole system which supported the samples passed. After lifting the samples, the cock was closed. The new samples were mounted, the upper part of the apparatus was pumped out, and purified argon was admitted; then the cock was opened and the samples lowered in the bath.

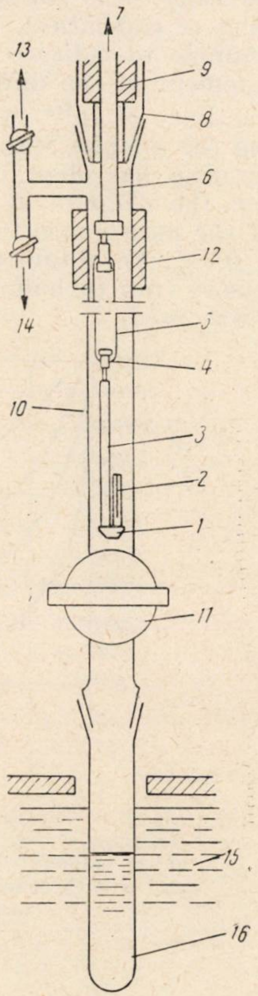


Fig. 1. — Apparatus for diffusion annealings.

*1*, graphite disk; *2*, graphite capillaries; *3*, graphite rod; *4*, stainless steel tie part; *5*, silica rod; *6*, stainless steel rod; *7*, mechanical driving system; *8*, steel cock; *9*, rubber gasket; *10*, silica tube; *11*, ground one way cock; *12*, rubber hose; *13*, purified argon source; *14*, vacuum pump; *15*, thermostat; *16*, reservoir.

The bath in the reservoir consisted of 60 g eutectic alloy. The components were of the same purity as those used to prepare the alloy for filling the capillaries. Part of indium of the alloy in the reservoir was radioactive $In^{114}$. $In^{114}$ was obtained by an "n, $\gamma$ reaction" (irradiation in nuclear reactor).

When the samples were taken out of the bath, on the horizontal surface of the graphite disk a little amount of the alloy of the bath was carried away. This was remelted in a graphite capillary (as described for the filling of capillaries). The capillary rod thus obtained served as a reference sample to indicate the specific radioactivity ($c_0$) of the bath the very moment of the diffusion annealing.

The activity of $In^{114}$ (with a half-life of 49 days) was determined by counting the samples with a Geiger-Müller tube. The same geometry of the mounting was observed for all samples. The counting time was chosen from the diagram in figure 2 (based on a Poisson distribution function of the measurement errors), so that the standard deviation was less than 0.5%. To obtain this accuracy rather long counting times were necessary (up to half an hour for a piece, when the sectioning technique was used).

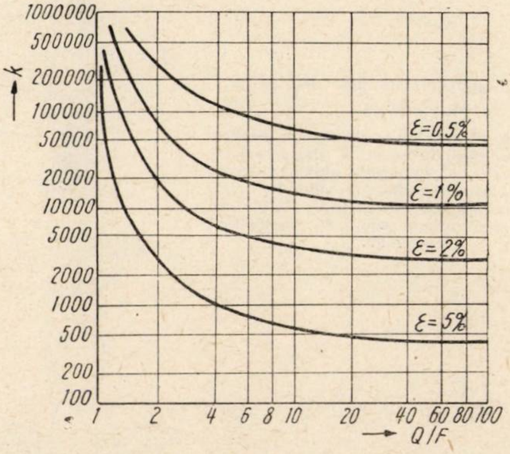


Fig. 2. — Diagram showing the total number of countings $k$, necessary to ensure the proposed value of the standard deviation $\varepsilon$, for different values of the ratio between the sample activity $Q$ and the cosmic level activity $F$.

## III. DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS

The second Fick's law, integrated for the initial and boundary conditions existing in the system, was used to calculate the diffusion coefficient.

For self-diffusion determinations :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

where : $\frac{\partial c}{\partial t}$ = variation of the sample radioactivity in time

$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ = gradient of the radioactivity along the sample

$D$ = self-diffusion coefficient, cm²/sec.

By integrating :

$$c(x,\ t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t) \tag{2}$$

Within the capillary-reservoir method, with radioactive capillary, the initial and boundary conditions are :

$t = 0;\ c = c_0$ for $0 < x < l$

$t > 0;\ c = 0$ for $x = 0$, and $c = c_0$ for $x = l$

where : $c_0$ = initial specific radioactivity of capillary, counts/min, g.

$c$ = specific radioactivity at time $t$, in a point of the capillary at a distance $x$ from the interface capillary-bath, counts/min, g.

$l$ = length of capillary column (in liquid state), cm.

By determining the integration constants $A$, $B$ and by expanding in Fourier series, the following equation is obtained :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{2l} \exp\left[-(2\nu+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2}\right] \tag{3}$$

where : $\nu = 0, 1, 2, 3, \ldots \infty$

$t$ = time of diffusion annealing, sec.

For the method with radioactive bath-nonradioactive capillary, the initial and boundary conditions are :

$t = 0;\ c = 0$ for $0 < x < l$

$t > 0;\ c = c_0$ for $x = 0$, and $c = 0$ for $x = l$

where : $c_0$ = specific radioactivity of bath, counts/min, g.

The amount of radioactive tracer which comes from the bath into the capillary by this method, is just the same as that which left the radioactive capillary by the first method (see eq. 3). Thus for diffusion from radioactive bath into nonradioactive capillary, one has :

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{2l} \exp\left[-(2\nu+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2}\right] \tag{4}$$

The self-diffusion coefficient $D$ was evaluated from eq. (4) in the following manner : After diffusion, the capillary was sectioned in 10–15 pieces. By counting separately every piece, a series of values $c/c_0$ was obtained. The distance $x$ for each piece was considered from the middle of the piece to the interface capillary-bath ; the ratio $x/l$ was denoted by $\delta$. The magnitude $Dt/l^2$ was denoted by $\theta$.

For a given $\theta$, the different values of $c/c_0$ for different values of $\delta$ (from $\delta = 0$ to $\delta = 1$), have been calculated by use of a computer ; a table of values was obtained. The numerical tables calculated for different values of $\theta$, comprised about 35,000 solutions of eq. (4).

For each sectioned piece, measurements of radioactivity, weight and length allowed to calculate the values of $c/c_0$ and of $\delta = x/l$. By consulting the computing tables, a table with a certain $\theta$ was identified, in which a value of $c/c_0$ equal to that determined experimentally corresponded to the given $\delta$. Knowing $\theta$ ($= Dt/l^2$), the value of the self-diffusion coefficient $D$ was computed (the diffusion time $t$, and the total length $l$ of the capillary are known quantities). The computations for all the pieces of the same diffusion sample led, within experimental errors, to the same value of $\theta$, that is to the same value of $D$, characteristic of the temperature at which the diffusion annealing was carried out.

Another computation method avoids the sectioning of the sample and uses the average specific radioactivity $\bar{c}$ of the whole diffusion sample (averaging technique). The ratio $\bar{c}/c_0$ is used to calculate the diffusion coefficient, by use of eq. (5), which represents the mean of the function in eq. (4).

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \exp\left[-(2\nu+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2}\right] \tag{5}$$

In order to estimate the diffusion coefficient $D$ from eq. (5), a table of numerical values of $c/c_0$ for different $\theta$ ($= Dt/l^2$), previously calculated, was used.

## IV. EXPERIMENTAL DETERMINATIONS; RESULTS

Determinations of the indium self-diffusion coefficient in the molten In-Sn eutectic alloy have been made at 14 temperatures between 119° and 300°. The inferior limit of the investigated temperature range was only 2° above the solidification point of the melt (117°). The determinations were more numerous in the neighbourhood of the solidification point of the alloy. The aim was to seize the eventual peculiarities in the temperature dependence of the diffusion coefficient in the pre-freezing temperature range, and on the other hand, to increase the certainty of the absolute value of the diffusion coefficient near the solidification point, whose significance in the determination of the morphological and size characteristics of the solidified alloy was already pointed to.

Each run at a given temperature comprised two diffusion samples.

Table 1 contains the results of the experimental determinations. The radioactivity measurements were made on integral, unsectioned samples. The computation table derived from eq. (5) was used to calculate the diffusion coefficient.

From table 1, one can see that the specific activity of the bath decreases as the diffusion runs proceed. This is because part of the non-radioactive alloy of the capillary (representing the change in volume on melting and the subsequent liquid expansion) enters the bath, and on the other hand because of the transfer of tracer atoms from bath into the capillaries during the diffusion. The action of the mentioned factors is amplified by the diminution in the amount of alloy in the bath caused by the extraction of reference samples. The values of reference samples

*Table 1*

**Self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in the molten In-Sn eutectic alloy (averaging technique-integral samples)**

| Number of runs | Diffusion temperature °C | Diffusion time sec. | Length of capillary cm. | $\bar{c}$ Average specific activity of sample Counts/min.g | $c_0$ Specific activity of bath Counts/min.g | $\bar{c}/c_0$ | $D\times 10^5$ cm²/sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 300 | 7200 | 1.85 | 105,876 | 330,342 | 0.32050 | 3.86 |
| | | | 1.83 | 107,774 | 330,342 | 0.32625 | 3.91 |
| 2 | 222 | 7200 | 2.03 | 83,075 | 327,295 | 0.25382 | 2.90 |
| | | | 1.98 | 79,808 | 327,295 | 0.24384 | 2.54 |
| 3 | 205 | 7200 | 1.85 | 85,676 | 324,248 | 0.26423 | 2.60 |
| | | | 1.98 | 79,562 | 324,248 | 0.24537 | 2.56 |
| 4 | 190 | 7200 | 2.00 | 69,148 | 321,201 | 0.21528 | 2.03 |
| | | | 1.85 | 74,237 | 321,201 | 0.23112 | 1.99 |
| 5 | 175 | 7200 | 1.86 | 72,409 | 318,154 | 0.22759 | 1.96 |
| 6 | 165 | 7200 | 1.84 | 65,262 | 310,774 | 0.21000 | 1.63 |
| | | | 1.85 | 65,806 | 310,774 | 0.21175 | 1.68 |
| 7 | 145 | 7200 | 1.84 | 58,588 | 300,466 | 0.19499 | 1.40 |
| | | | 1.87 | 63,010 | 300,466 | 0.20971 | 1.67 |
| 8 | 140 | 7200 | 1.87 | 58,344 | 297,503 | 0.19611 | 1.46 |
| | | | 2.01 | 55,543 | 297,503 | 0.18670 | 1.52 |
| 9 | 135 | 7200 | 1.85 | 57,003 | 294,540 | 0.19353 | 1.40 |
| | | | 2.04 | 50,056 | 294,540 | 0.16994 | 1.30 |
| 10 | 130 | 7200 | 1.71 | 64,383 | 291,578 | 0.22081 | 1.56 |
| | | | 1.72 | 62,863 | 291,578 | 0.21560 | 1.50 |
| 11 | 125 | 7200 | 1.76 | 58,957 | 288,615 | 0.20428 | 1.41 |
| | | | 1.71 | 58,239 | 288,615 | 0.20179 | 1.30 |
| 12 | 122 | 7200 | 1.87 | 54,662 | 285,652 | 0.19136 | 1.39 |
| | | | 1.96 | 48,236 | 285,652 | 0.16886 | 1.18 |
| 13 | 120 | 7200 | 1.69 | 52,647 | 278,703 | 0.18890 | 1.12 |
| | | | 1.95 | 48,260 | 278,703 | 0.17316 | 1.23 |
| 14 | 119 | 7200 | 1.84 | 53,751 | 275,782 | 0.19490 | 1.40 |
| | | | 1.90 | 50,709 | 275,782 | 0.18387 | 1.32 |
| 15 | 125 | 7200 | 1.89 | 53,132 | 272,861 | 0.19472 | 1.47 |
| | | | 1.86 | 53,301 | 272,861 | 0.19534 | 1.43 |
| 16 | 222 | 7200 | 1.93 | 70,529 | 269,940 | 0.26127 | 2.78 |
| | | | 1.87 | 73,388 | 269,940 | 0.26816 | 2.75 |

activity $c_0$ in table 1 represent least square values computed from the measured ones.

For all diffusion runs $\bar{c}/c_0$ was less than 0.33. The examination of the computing tables, representing solutions of eqs. (5) and (4) shows that for this value, the penetration of the diffusing element does not reach the final, sealed end of the capillary. This means that the diffusion time was correctly chosen (boundary conditions met).

Finally, the values of the diffusion coefficients obtained after two separate runs for 222° and 125° do not differ more than differ between them the values from the two samples of the same diffusion run. This proves that the variation in the bath activity was properly taken into account.

To check the accuracy of the determinations made by the averaging technique, for 5 temperatures, the samples have been measured also by means of a sectioning technique, using eq. (4) to calculate the diffusion coefficient.

Owing to the softness of the In-Sn eutectic alloy, the sectioning of the diffusion samples was easily performed, by pressing on the sample an equidistant cutting blades device, set perpendicularly on the sample axis ; no material was lost by this shearing cutting.

In order to draw the penetration curves and to calculate the diffusion coefficient from eq. (4), the distance $x$ from the middle of each sectioned piece to the capillary-bath interface was computed from the ratio of the sectioned pieces weight to the whole sample weight (cross-section and density of the sample were taken as constant). In this way, the distance $x$ and the ratio $\delta = x/l$ for the liquid diffusion column are computed without need of knowledge of liquid alloy density, because they are not derived from length measurements on the solid sample.

Because the sectioning technique is extremely laborious (it implies cutting, weighing and counting of each sectioned piece), an alternative method was tried : radioactivity countings were made in different points along the unsectioned diffusion sample. The counting was performed through a travelling slit. To this end, a thick lead plate with a slit 1.5 mm wide, was placed between the sample and the counter. Practically, the lead plate absorbed all radiations emitted by the sample except those from the part just below the slit. To measure the radioactivity in different points along the sample, the sample itself was stepwise moved, its axis being perpendicular to the slit width.

For the calculation of the diffusion coefficient from slit measurements a supplementary computation was necessary. From the distances $x_s$ measured on the solid sample between the middle of the slit width to the capillary open end, the corresponding $x$ distances in the liquid sample had to be calculated (see eq. 4). Because no data about the densities of the molten In-Sn eutectic alloy were available, these have been computed from the pure components densities [24] by means of the relation

$$\frac{1}{d} = \sum \frac{M_i}{d_i} \tag{6}$$

---

[24] "Liquid Metals Handbook", Washington, 1952, p. 41.

*Table 2*

**Self-diffusion of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy at 222° (sectioning technique)**

| Number of section | $\frac{c}{c_0}$ | $\delta = \frac{x}{l}$ | $\theta = \frac{Dt}{l^2}$ | $D \times 10^5$ cm²/sec |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.95345 | 0.01493 | 0.03275 | 1.78 |
| 2 | 0.77249 | 0.06911 | 0.02859 | 1.56 |
| 3 | 0.56425 | 0.14932 | 0.03355 | 1.83 |
| 4 | 0.39008 | 0.22867 | 0.03541 | 1.93 |
| 5 | 0.26276 | 0.30759 | 0.03772 | 2.05 |
| 6 | 0.16847 | 0.38481 | 0.03905 | 2.13 |
| 7 | 0.10131 | 0.46246 | 0.03983 | 2.17 |
| 8 | 0.05828 | 0.54096 | 0.04080 | 2.22 |
| 9 | 0.01568 | 0.67961 | 0.03954 | 2.15 |
| 10 | 0.00753 | 0.75512 | 0.03962 | 2.16 |
| 11 | 0.00356 | 0.83276 | 0.04064 | 2.21 |
| 12 | 0.00148 | 0.90529 | 0.03995 | 2.18 |
| 13 | 0.00101 | 0.97099 | 0.04081 | 2.22 |

*Table 3*

**Self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy at 222° (slit technique)**

| Number of measurement | $c/c_0$ | $\delta = \frac{x}{l}$ | $\theta = \frac{Dt}{l^2}$ | $D \times 10^5$ cm²/sec. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.6357 | 0.11923 | 0.03168 | 1.72 |
| 2 | 0.4670 | 0.19872 | 0.03732 | 2.03 |
| 3 | 0.3258 | 0.27821 | 0.04008 | 2.18 |
| 4 | 0.2238 | 0.35770 | 0.04323 | 2.35 |
| 5 | 0.1348 | 0.43719 | 0.04273 | 2.33 |
| 6 | 0.0769 | 0.51668 | 0.04265 | 2.32 |
| 7 | 0.0405 | 0.59617 | 0.04234 | 2.31 |
| 8 | 0.0154 | 0.67566 | 0.03888 | 2.12 |

where :

$d$ = density of the molten alloy at a given temperature

$d_i$ = density of the pure component $i$ in liquid state, at the same temperature

$M_i$ = molar fraction of component $i$

To check the validity of eq. (6), the density of the molten Bi-Pb eutectic alloy was calculated, and compared with experimentally determined data[24]; the error was less than 0.3%. Because the density difference between the pure components of both In-Sn and Bi-Pb systems are comparable, and the phase diagrams quite similar, one may consider that the linear relationship density-composition is valid for the In-Sn molten eutectic too.

For illustration, in tables 2 and 3 the results of the determination of the diffusion coefficient are given for one of the diffusion samples at 222°, for which both kinds of measurements (sectioning and slit technique) were made. The diagram in figure 3 represents the penetration of the radioactive tracer in the same sample, as given by the two kinds of measurements.

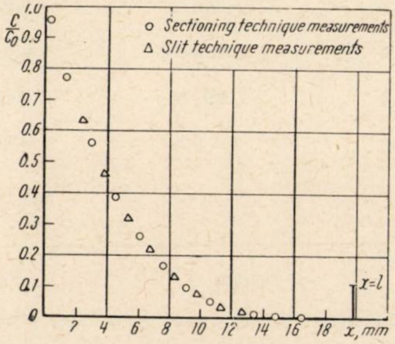


Fig. 3. — Penetration curve for a 222° diffusion sample.

By extrapolation of the penetration curve in figure 3, one gets $c/c_0 = 1$ for $x = 0$, and $c/c_0 = 0$ for $x = l$. This proves that the boundary conditions imposed at the integration of the unsteady diffusion equation have been met.

To compare the methods used, in figure 4 there are given the data for the five temperatures for which all kinds of measuring techniques have been applied. The plotting of the data is in compliance with a conventional Arrhenius type equation. The least square lines have been calculated for the averaging technique data as well as for those obtained through the sectioning technique. It is apparent that the sectioning technique gives lower values than the averaging technique. The number of slit technique measurements was too low to allow the calculation of a straight line by the least square method, but it seems that the trend of these measurements is to give higher values than the averaging technique.

## V. DISCUSSION

The theory of diffusion in liquids is on a lower development stage as compared to the corresponding theories for diffusion in gases or in crystalline solids. The explanation lies chiefly in the incompleteness of the physical image on the structure of liquids, now available.

The similitude between liquids and solids, more closely related than liquids and gases, was the basis of the quasicrystalline models of the liquid state. A model of this type, the hole model of liquids[25, 26] resulted in an Arrhenius type temperature dependence of the diffusion coefficient :

$$D = D_0 \exp\left(-Q/RT\right) \tag{7}$$

For the temperature range investigated in this paper (119–300°) the experimental values of the self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in the molten In-Sn eutectic alloy, are very satisfactorily correlated by the Arrhenius equation (fig. 5). The least square analysis of the data from table 1 resulted in the following values for the parameters in the Arrhenius equation : $D_0 = (44.7 \pm 1.1) \times 10^{-5}$ cm$^2$/sec and $Q = (2778 \pm 75)$ cal./gr. atom. These values are in close agreement with those obtained[17] by studying the self-diffusion of indium in the same alloy, at higher temperatures (222–386°). The agreement is significant for the latter determinations [17] were made using a different experimental technique — diffusion at the interface between a radioactive rod and a nonradio-

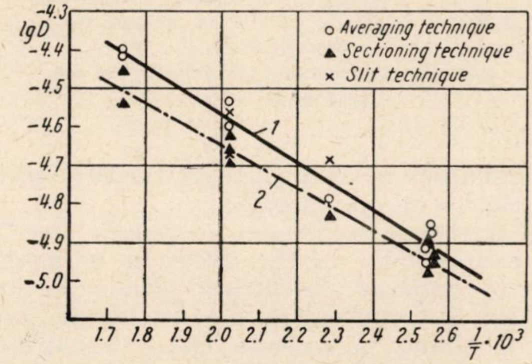


Fig. 4. — Plots of data for the self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy, as determined from different kinds of measurements on the same sample :

*1*, line of best fit calculated by the least square analysis of the data obtained by averaging technique; *2*, line of best fit calculated by the least square analysis of the data obtained by sectioning technique

---

[25] I. FRENKEL, "Kinetic Theory of Liquids", Oxford, 1946.

[26] H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).

active one — with a different integrated expression of the unsteady diffusion equation, corresponding to different initial and boundary conditions.

The self-diffusion coefficient of indium in the molten In-Sn eutectic alloy at the solidification point of the melt (117°) calculated from the

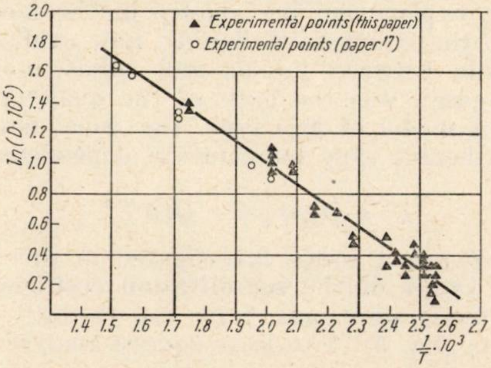


Fig. 5. — Temperature dependence of the self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy.

— least square line calculated for an Arrhenius type dependence : $\ln D = a - b\frac{1}{T}$

above Arrhenius equation is $D = (1.24 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ cm$^2$/sec (an insignificant extrapolation of 2° was used).

Though the Arrhenius expression correlates well, almost in all cases, the experimental data on the diffusion in metallic melts, it is nevertheless open to criticism. Nachtrieb [1] points out that the mechanism of the diffusion in liquid metals implied by the Arrhenius relation (individual jump of atoms in discrete holes) would require a relation of the activation energy $Q$ to the latent heat of vaporization. Such a correlation is not observed. On the other hand, the experimental $D_0$ values result in mean square values of jump distance which are by far smaller than the interatomic distances.

A more plausible alternative for the diffusion mechanism in liquids is the readjustment of the positions of a great number of atoms which perform very little displacements in a cooperative manner ; thus a very great number of configurations in the momentum space contribute to the activated state.

This approach of the diffusion in liquid metals presumes the existence in the melt of small density fluctuations, a hypothesis compatible with the liquid state in which the long-range order restrictions have disappeared by melting. A mathematical treatment by Fürth [27] establishes the existence in the liquid structure of holes of variable size, with a certain distribution function.

The small fluctuation theory of Swalin [28] considering that every density fluctuation results in diffusive atomic displacements, arrives

[27] R. Fürth, *Cambridge Phil. Soc.*, **37**, 252 (1941).

[28] R. A. Swalin, *Acta Met.*, **7**, 736 (1959).

at an expression for the temperature dependence of the diffusion coefficient which does not contain an activation energy :

$$D = \frac{3\,Z^2\,N\,k^2}{96\,h}\,\frac{T^2}{\Delta H_v\,\alpha^2} \tag{8}$$

where : $N$, $k$, $h$ = Avogadro's number, Boltzmann's constant, Planck's constant.
$Z$ = mean coordination number of diffusing atom
$\Delta H_v$ = molar latent heat of vaporization
$\alpha$ = $(Z\,N\,K/4\Delta H_v)^{1/2}$
$K$ = force constant of the interatomic bond.

For a mean coordination number $Z = 10$, expression (8) reduces to :

$$D = 3.60\times10^{-9}\,\frac{T^2}{K} \tag{9}$$

The $T^2$ dependence of the diffusion coefficient means a temperature dependent activation energy ; thus in the conventional Arrhenius plots $\log D = f\,(1/T)$, a curvature ought to be manifest. According to Swalin, this curvature has not been seized because of the narrowness of the temperature range investigated in most diffusion studies on liquid metals. The investigation of the self-diffusion in liquid tin[23] in a temperature range of 700°, resulted in a curvature in the $\log D = f\,(1/T)$ plot.

The tentative to apply Swalin's temperature dependence to the data obtained in the present paper for the self-diffusion of indium in the In-Sn eutectic melt leads to the following conclusions.

From figure 5, one can see that the least square straight line $\ln D = f\,(1/T)$ obtained by statistical analysis of the experimental data for the temperature range 119—300° investigated in the present paper, correlates also the experimental points determined for higher temperatures.[17] Thus, for a temperature range of about 270° (119—386°) no curvature of the Arrhenius line may be observed.

If data were plotted as $D = f\,(T^2)$, the diagram from figure 6 would be obtained.

A supplementary plotting of data was tried in figure 7, for a $D = f\,(T)$ dependence as proposed by Reynik.[29] His modified expression is claimed to be the result of a more correct application of the theory of transition states to the small fluctuation model of the diffusion mechanism in liquid metals.

From figures 6 and 7, one can see that both expressions for the temperature dependence of the self-diffusion coefficient result in straight lines which represent very satisfactorily the experimental points.

An obvious observation is that the straight lines in figures 6 and 7 do not extrapolate at the origin of the coordination axes. The equations, computed from the experimental data, by the least square analysis are :

---

[29] R. J. Reynik, *Appl. Phys. Letters*, **9**, 239 (1966).

$$D = -1.0946 \times 10^{-5} + 0.1532 \times 10^{-9}\, T^2 \text{ cm}^2/\text{sec} \qquad \text{(fig. 6)}$$

and

$$D = -4.4307 \times 10^{-5} + 0.0144 \times 10^{-5}\, T \text{ cm}^2/\text{sec} \qquad \text{(fig. 7)}$$

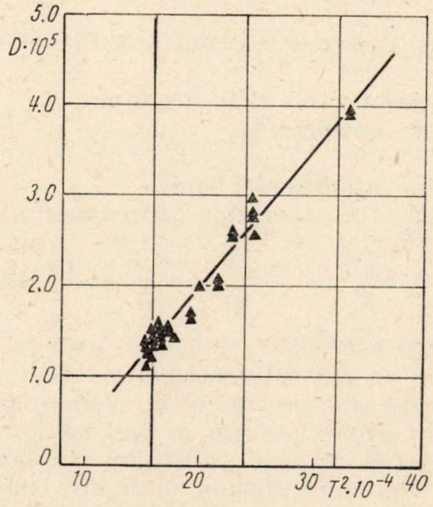


Fig. 6. — Temperature dependence of the self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy.

— least square line calculated for a $D = a + bT^2$ dependence.

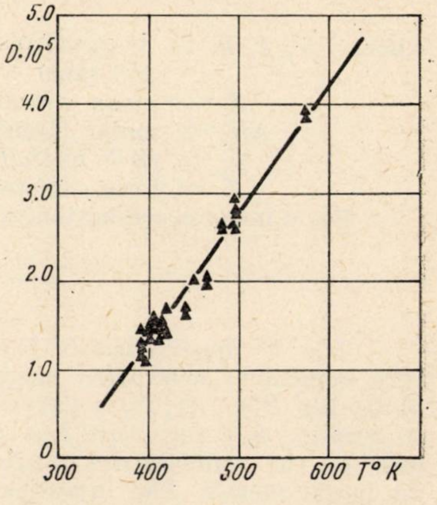


Fig. 7. — Temperature dependence of the self-diffusion coefficient of $In^{114}$ in molten In-Sn eutectic alloy.

— least square line calculated for a $D = a + bT$ dependence.

This nonextrapolation to zero is manifest also in the diagrams given by Reynik.[29]

In figures 8 and 9, the least square lines, which were constrained to pass through the origin of the coordination axes (see eq. 9) have

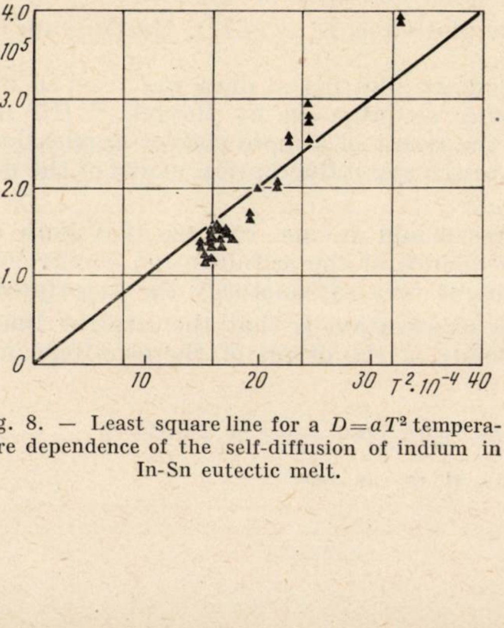


Fig. 8. — Least square line for a $D = aT^2$ temperature dependence of the self-diffusion of indium in In-Sn eutectic melt.

been calculated on the basis of the experimental data. The following equations have been obtained :

$$D = 0.09995 \times 10^{-9}\ T^2\ \mathrm{cm^2/sec.} \qquad \text{(fig. 8)}$$

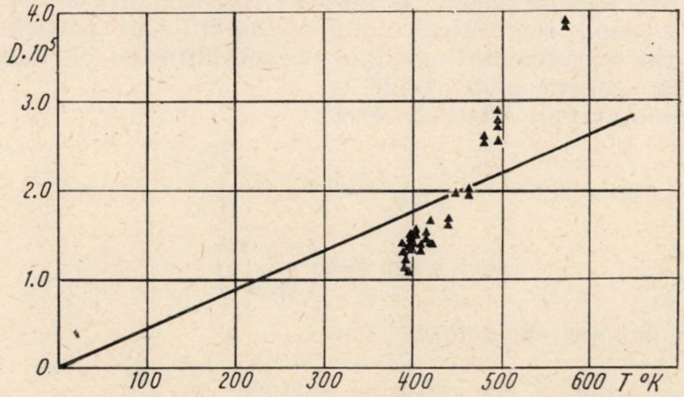


Fig. 9. — Least square line for a $D = aT$ temperature dependence of the self-diffusion of indium in In-Sn eutectic melt.

and

$$D = 0.0044 \times 10^{-5}\ T\ \mathrm{cm^2/sec.} \qquad \text{(fig. 9)}$$

By introducing in eq. 9 an approximate value $K = 2.807 \times 10^4$ dynes/cm for the force constant in the In-Sn eutectic alloy, derived from the data for indium and tin force constants,[30] one obtains $D = 0.1280 \times 10^{-9}\ T^2$. No definite conclusion can be arrived at by comparing this theoretical value for the slope of the $D = f(T^2)$ line with the slopes of the experimental least square lines in figures 6 and 8. Yet it is obvious from figures 8 and 9, that equations $D = aT^2$ or $D = aT$, without a free term, are no good representations for the experimental data on the self-diffusion of indium in the In-Sn eutectic melt.

As for the appearance of a free term, not existing in the theoretical expression for the self-diffusion coefficient, I consider it an open question whether its existence is not theoretically justified. Indeed, the expressions of the type $D = aT^2$ or $D = aT$, derived theoretically in the framework of the fluctuation model of the liquid, represent a diffusion mechanism specific for the liquid state in which long-range order restrictions have disappeared by melting. The extrapolation to zero presumes the cancellation of the diffusive transport at 0°K, and consequently, it includes in the validity domain of these relations the solid state, in which diffusion occurs by a mechanism different from that postulated when deriving these expressions.

The critical free volume theory of Cohen and Turnbull[31] considers that, in liquids, an atom (which moves randomly in the free volume of a cage delineated by its nearest neighbours) undergoes a diffusive displacement only when an occasional density fluctuation opens in the cell a void greater than a critical volume $v'$.

---

[30] J. Waser and L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **18**, 787 (1950).

[31] M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959); **34**, 120 (1961)

Using the expression for the self-diffusion coefficient derived by the critical free volume theory, as adapted [5] for the diffusion of the solute in a dilute solution, the critical radius of the diffusing particle was computed from the experimental values of the self-diffusion of indium in the molten In-Sn eutectic alloy (table 4).

The computation relations were :

$$r_i = \left[\frac{3}{4\pi}\left(\Delta V_{ei} + v_i'\right)\right]^{1/3} \tag{10}$$

$$D_i = g\, a_i' u_i \exp\left(\frac{-\gamma \cdot v_i'}{v_f \cdot \Phi}\right) \tag{11}$$

(subscript $i$ denotes the solute)
where :

$r_i$ = radius of the diffusing particle
$a_i'$ = atomic diameter at 0° K
$D_i$ = self-diffusion coefficient
$g$ = geometrical factor for the jump, with aprioric value $=1/6$
$\gamma$ = geometrical overlap factor for cells ($\simeq 1$)
$V_{ei}$ = nonfree volume of the cell, representing the lattice expansion up to the melting point
$v_i'$ = critical void per cell, needed for a diffusion jump
$v_f$ = mean free volume per solvent cell (change in volume by melting plus subsequent expansion in the liquid)
$\Phi$ = ratio of atomic radius for solute and solvent ($= r_i/r_s$)
$u_i$ = velocity of the particle in the cell, equal to $(3kT/m)^{1/2}$

To apply relations (10) and (11), the distances of closest approach at 20° were taken as a calculation basis.[32] The absolute volume of the cell was considered spherical with the diameter equal to the distance of closest approach at 0°K. The volume change by melting and the expansion coefficients (in liquid and solid state) were taken according to Kassner *et al.*[5] In order not to impose an aprioric temperature dependence for the

*Table 4*

**Radius of diffusing particle, calculated from the experimental values of the self-diffusion coefficient of indium in In-Sn eutectic melt, at different temperatures (critical free volume theory)**

| T °K | $D\times 10^5$ cm²/sec | $v_{f_{\mathrm{Sn}}}$ Å³ | $\Phi = \frac{r_{\mathrm{In}^{3+}}}{r_{\mathrm{Sn}^{4+}}}$ | $v_{f_{\mathrm{In}}}$ Å³ | $v'_{\mathrm{In}}$ Å³ | $r_{\mathrm{In}}$ Å | $r$ atomic radius of indium Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 438 | 1.60 | 0.450 | | 0.450 | 1.570 | 0.834 | $r_{\mathrm{In}^{3+}} = 0.81$ |
| 463 | 1.92 | 0.487 | 1.48484 | 0.723 | 1.589 | 0.836 | |
| 495 | 2.50 | 0.535 | | 0.800 | 1.561 | 0.833 | $r_{\mathrm{In}} = 1.62 \div 1.69$ |
| 573 | 3.75 | 0.651 | | 0.967 | 1.580 | 0.835 | (Goldschmidt) |

---

[32] C. S. Barrett, "Structure des Métaux", Paris, Dunod, 1957, p. 606.

diffusion coefficient, data calculated from the Arrhenius equation were not used; for each temperature, $D$ was considered as an arithmetical average of the experimental values (from table 1 and figure 4).

Even if no particular attention is paid to the agreement between the calculated radius of the critical void and the ionic radius of indium (because the experimental data did not refer to a dilute solution, but to a concentrated one, in which, besides the effect of the atomic size differences, there is also another effect, not taken into account, owing to the relative proportions of the components), it is still noteworthy the constancy of the critical void radius $r$ as calculated for different temperatures. I consider that this can be interpreted in the sense that the temperature dependence of the diffusion coefficient is adequately given by the theory of the critical free volume.

For the diffusion in solid state, a thermodynamical correlation has been proposed by Turnbull and Hoffman,[33] between the activation energy of solute self-diffusion and the binding energy in solution. The relation is as follows:

$$\Delta Q = Q_i - Q_s = \frac{1}{2} Q_s \left( \frac{E_i - E_s}{E_s} + \frac{\overline{\Delta E_{is}}}{E_s} \right) \tag{12}$$

where:

$Q_i$ = activation energy for diffusion of solute $i$ in solvent $s$

$Q_s$ = activation energy for self-diffusion in $s$

$E_i$ = bond energy in pure $i$

$E_s$ = bond energy in pure $s$

$\overline{\Delta E_{is}}$ = partial molar energy of solution of solute $i$ in solvent $s$ (taken equal to the partial molar enthalpy of solution)

It seems reasonable that such a relation would hold for liquid metallic solutions too. Indeed, whatever the mechanism of diffusion in liquids would be (by means of density fluctuations, or by holes), the energy of solvent-solvent and solvent-solute bonds must be important. The correlation has been applied for some dilute liquid metallic solutions,[9,34] and satisfactory agreement was obtained between calculated and experimental values of activation energy for solute diffusion.

Because in the correlation expressed by eq. (12) the effect of the relative amount of solute is taken into account by means of a thermodynamical function dependent on concentration, it appears justified to apply it also for a concentrated solution as studied in the present paper.

The self-diffusion coefficient of liquid tin has been determined by Careri[35] (in the temperature range 267—683°), who obtained a temperature dependence given by $D = 32.4 \times 10^{-5} \exp(-2768/RT)$, and by Ma and Swalin[23] (in the temperature range 250—964°). The statistical analysis of the data of Ma and Swalin has been performed by Gupta,[34] who obtained $D = 24.4 \times 10^{-5} \exp(-2562/RT)$. In view of the larger temperature range investigated by Ma and Swalin, their data were used for the present computation.

---

[33] D. Turnbull and R. E. Hoffman, *Acta Met.*, **7**, 407 (1959).

[34] Y. P. Gupta, *Acta Met.*, **14**, 1007 (1966).

[35] G. Careri, A. Paoletti and M. Vicentini, *Nuovo Cimento*, **10**, 1088 (1958).

The thermodynamics of the system In-Sn has been studied by Terpilowski *et al.*[36] from whose data the partial molar enthalpy of solution of In in Sn at the eutectic composition was taken. The bond energies in pure components were taken[37] as $E_s = 34.2$ Kcal/gr. atom and $E_i = 38.35$ Kcal/gr. atom. Introducing these data into eq. (12) a calculated value of $\Delta Q = 154$ cal/gr. atom was obtained as compared to $Q_i - Q_s = 216$ cal/gr. atom, the difference between the experimental values of activation energies.

---

[36] T. Terpilowski and E. Przendziecka-Mycielska, *Arch. Hutnictwa*, **5**, 2811 (1960).

[37] L. Pauling, "Nature of Chemical Bond", 3rd edition, Cornell, Ithaca, 1960, p. 85.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 707–712 (1968)

# INSTALLATION EXPÉRIMENTALE POUR LA SÉPARATION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE-15 PAR ÉCHANGE ISOTOPIQUE ENTRE NO, $NO_2$ ET $HNO_3$

D. AXENTE, TR. FODOR, V. MERCEA et M. PECULEA
Institut de physique atomique, Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 23 octobre 1967*

On présente une installation de laboratoire pour l'enrichissement de l'azote-15 par la méthode d'échange isotopique entre l'acide nitrique et les oxydes d'azote NO, $NO_2$, d'après Spindel et Taylor.[1]

## INTRODUCTION

La séparation des isotopes de l'azote a pour objet l'isotope stable $^{15}N$, se trouvant dans les composés naturels en concentration de 0,365 % et qui est utilisé aux marquages isotopiques. L'azote-15 est appliqué sur une large échelle dans les recherches agricoles, médicales, chimiques, biologiques, etc. La diversité des domaines d'application explique les efforts déposés pour l'enrichissement de l'azote-15 dans les divers composés nécessaires aux marquages isotopiques. La méthode la plus importante d'enrichissement de l'azote-15 est la réaction d'échange isotopique entre l'acide nitrique et l'oxyde azotique d'après Spindel et Taylor[1]

$$^{15}NO + H^{14}NO_3 \rightleftharpoons {}^{14}NO + H^{15}NO_3 \qquad (1)$$

Cette réaction est caractérisée par un coefficient de séparation $\alpha$ défini par le rapport entre la concentration relative de l'azote-15 dans la phase liquide ($HNO_3$ en solution) et dans la phase gazeuse contenant principalement NO et $NO_2$ [2]

$$\alpha = \frac{[H^{15}NO_3]}{[H^{14}NO_3]} \Bigg/ \frac{[^{15}NO]}{[^{14}NO]} \qquad (2)$$

Le coefficient de séparation $\alpha$ pour le système (1) a été calculé par Spindel[3] et par d'autres auteurs[4,5] d'après la méthode proposée par

---

[1] W. SPINDEL et T. I. TAYLOR, ,,The preparation of highly concentrated nitrogen 15 by chemical exchange''. *Transactions of the New-York Academy of Sciences*, Ser. I, **19**, *1*, p. 3 (1965).

[2] H. LONDON, ,,Separation of isotopes'', George Newnes Limited Tower House, Southampton Street, Londres, W.C.2, 1961, p. 123.

[3] W. SPINDEL, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1271 (1954).

[4] G. M. BEGUN, *J. Chem. Phys.* **33**, 1083 (1960).

[5] R. SHVANGIRADZE et S. AZHAMAGIDZE, *Zhur. fiz. Khim.*, **36**, 225 (1962).

Bigeleisen et Mayer, [6] en utilisant des données spectrales. Ils ont trouvé $\alpha = 1{,}055$ pour une solution de $HNO_3$ 10 M, à la pression atmosphérique et à 25°, valeur que l'on a utilisée dans le présent travail.

Par la multiplication de l'effet élémentaire dans une colonne de séparation isotopique il résulte un enrichissement de l'azote-15 dans la phase liquide, à la partie inférieure de la colonne (échangeur), et en même temps une diminution de la concentration de l'azote-15 dans la phase gazeuse ($NO + NO_2$), à la partie supérieure.

La séparation isotopique obtenue sur une colonne avec remplissage est définie par la relation [7] (3)

$$S = \frac{\alpha x_1 - y_1}{\alpha x_0 - y_0} \tag{3}$$

où : $\alpha$ = coefficient de séparation ;
$x_1$ = pourcentage de l'azote-15 dans le $HNO_3$, à la partie inférieure de l'échangeur ;
$y_1$ = pourcentage de l'azote-15 dans le NO, à la partie inférieure de l'échangeur ;
$x_0$ = pourcentage de l'azote-15 dans le $HNO_3$ d'alimentation de l'échangeur ;
$y_0$ = pourcentage de l'azote-15 dans le NO qui quitte l'échangeur.

Dans la colonne de séparation isotopique avec remplissage on obtient plusieurs unités de transfert, leur nombre ($n_w$) étant donné par

$$n_w = \frac{\ln S}{\frac{1}{U} - 1} \tag{4}$$

où

$n_w$ = nombre des unités de transfert ;
$U = \frac{L}{\alpha G}$ ;
$L$ = débit d'alimentation nitrique mole/h ;
$G$ = débit de l'oxyde azotique NO mole/h.

L'efficacité de la colonne d'échange isotopique pour une longueur donnée augmente avec le nombre des unités de transfert $n_w$ (4).

Pour l'étude de la séparation de l'azote-15 par la méthode d'échange chimique d'après Spindel et Taylor, [1] et pour la détermination de l'efficacité des différents remplissages de la colonne de séparation, on a construit une installation expérimentale de laboratoire dont la description fait l'objet du présent travail.

## DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

L'installation expérimentale comporte une colonne de séparation avec remplissage C (fig. 1), deux réacteurs RI et RII, ainsi que des installations d'alimentation avec du $HNO_3$, du $SO_2$, de l'$H_2O$, et de l'air. Dans la colonne d'échange l'acide nitrique 10 M, à teneur naturelle de 0,365% en $^{15}N$, s'enrichit dans cet isotope, par échange isotopique, coulant en contre-courant avec une phase gazeuse contenant principalement les oxydes d'azote NO et $NO_2$. La colonne, en verre « Razotherme », de 2 m de hauteur et de 18 mm de diamètre intérieur, est remplie à spirales Fenske[8] en acier inoxydable (dimensions 2,3× 2,3× 0,2 mm).

---

[6] J. Bigeleisen et G. M. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).

[7] J. Hanny, G. Hartmann et R. Hiltbruner, *R. Tech. Sulzer*, **43**, 21 (1961).

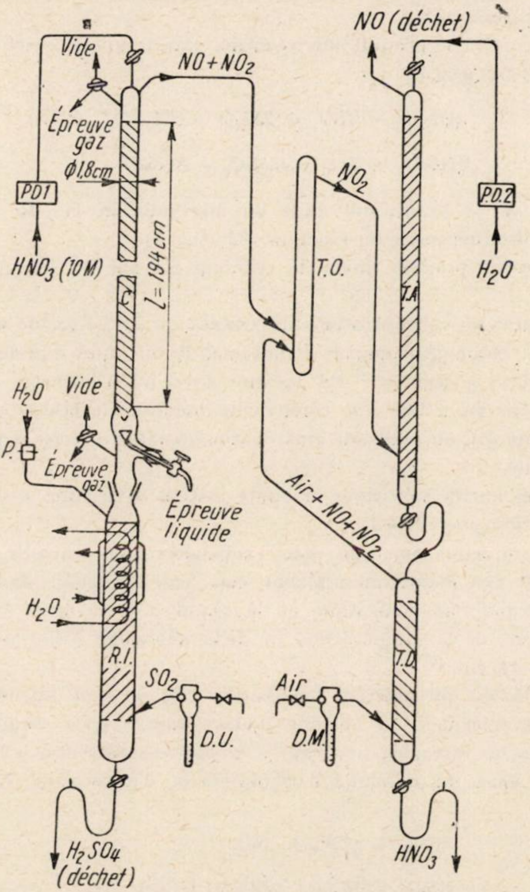

Vide
NO+NO₂
NO (déchet)
Épreuve gaz
ϕ1,8cm
PD1
HNO₃ (10M)
l = 194 cm
C
NO₂
T.O.
P.D.2
H₂O
TA
H₂O
Vide
D.P.
Épreuve gaz
Épreuve liquide
Air+NO+NO₂
H₂O
R.I.
SO₂
D.U.
Air
D.M.
T.D.
H₂SO₄ (déchet)
HNO₃

Fig. 1. — Installation expérimentale pour la séparation isotopique de l'azote-15, par échange isotopique entre NO, $NO_2$ et $HNO_3$ :

*C*, colonne d'échange (échangeur) ; *RI*, réacteur I ; *RII*, réacteur II ; *PD1*, pompe de dosage 1 ; *PD2*, pompe de dosage 2 ; *DP*, débitmètre à gouttes ; *DU*, débitmètre à l'huile ; *DM*, débitmètre à mercure ; *TA*, colonne d'absorption ; *TD*, colonne de dégazification ; *TO*, colonne d'oxydation.

L'acide nitrique est introduit dans la partie supérieure de la colonne d'échange C, par une pompe de dosage PD1 (fig. 1). L'acide nitrique quitte l'échangeur à la partie inférieure d'où il coule dans le réacteur à reflux total RI (fig. 1) où se produisent les oxydes NO et $NO_2$. Le réacteur RI est rempli avec des anneaux céramiques (diamètre $< 5$ mm), contenant aussi une spirale de refroidissement et étant muni à l'extérieur d'une chemise de refroidissement (fig. 1). On introduit à la base du réacteur de l'anhydride sulfureux, $SO_2$, son débit étant mesuré avec un débitmètre DU.

---

[8] Yu. R. Akanov, I. G. Gverdtiteli, W. A. Kaminskii et G. L. Parsahchvilli, *Atom Energia*, **17**, 384 (1964).

Dans le réacteur RI se produit une réaction exothermique entre l'acide nitrique 10 M et l'anhydride sulfureux gazeux

$$\begin{aligned} 2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O &= 3H_2SO_4 + 2NO \\ 2HNO_3 + SO_2 &= H_2SO_4 + 2NO_2 \end{aligned} \qquad (5)$$

Les réactions (5) se produisent dans un intervalle de 10—15 cm, qui se maintient sous la chemise de refroidissement du réacteur RI (fig. 1).

L'acide sulfurique produit quitte le réacteur RI par la base munie d'un tube en U (fig. 1).

Le rapport entre les concentrations de l'oxyde et du peroxyde d'azote qui forment la phase gazeuse dans l'échangeur dépend de la teneur de la phase liquide en $HNO_3$, et du débit de l'eau introduite dans le réacteur[9] RI mesuré avec un débitmètre à gouttes DP (fig. 1).

Dans le réacteur RI a lieu une conversion intégrale de $HNO_3$ en NO et $NO_2$ conformément aux réactions (5), en réalisant ainsi la conversion de phase à la partie inférieure de l'échangeur isotopique.

Les pertes dans l'acide sulfurique en azote restent inférieures à 5—6 ppm de la valeur du débit d'alimentation avec $HNO_3$.

Pour assurer un reflux constant dans l'échangeur (qui travaille avec reflux total), la zone de réaction doit être maintenue à niveau constant. Le réglage de la position de la zone de réaction est fait par l'augmentation, ou la diminution du débit du $SO_2$. Le réglage est possible par le contrôle de la température, ou de la coloration (brun-rouge) d'une zone ayant une hauteur de 10—15 cm.[10]

Les oxydes d'azote qui quittent l'échangeur (fig. 1) sont introduits dans la colonne d'oxydation TO[11], et d'ici dans la colonne d'absorption,[11] avec remplissage céramique TA (fig. 1), dans laquelle on introduit de l'eau, à la partie supérieure, à l'aide d'une pompe de dosage PD2 (fig. 1). Dans les colonnes d'oxydation et d'absorption, l'acide nitrique résulte selon les réactions

$$\begin{aligned} NO + 1/2O_2 &= NO_2 \\ 3NO_2 + H_2O &= 2HNO_3 + NO \end{aligned} \qquad (6)$$

Le débit de l'eau admise dans TA est réglé de manière qu'on obtient un acide nitrique à une teneur de 48—50% (10 M) pouvant être recirculé dans l'échangeur isotopique. L'acide nitrique obtenu dans TA est dirigé vers la colonne de dégazification TD (fig. 1), contenant un remplissage céramique où les oxydes d'azote dissous dans $HNO_3$ sont entraînés par un courant d'air admis à la partie inférieure de la colonne TD. L'air, dont le débit est mesuré par un débitmètre à mercure DM, avec les oxydes d'azotes entraînés quitte la colonne d'oxydation par la partie supérieure en entrant ensuite par la partie inférieure dans la colonne d'oxydation TO.

Les déchets de NO, représentant une perte de 1—2% en N, quittent la colonne d'absorption par la partie supérieure. Les colonnes TO, TA, TD (fig. 1) constituent l'ensemble du-réacteur RII, qui assure la conversion de phase à la partie supérieure de l'échangeur isotopique.

---

[9] L. L. Brown et G. M. Begun, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1206 (1959).

[10] L. N. Kauder, T. I. Taylor et W. Spindel, *J. Chem. Phys.*, **31**, 232 (1959).

[11] E. Tonca et C. Matasă ,,Tehnologia modernă a azotului legat''. Ed. tehnică, Bucarest, 1965, p. 384.

L'enrichissement isotopique S (3) obtenu dans l'échangeur peut être calculé à l'aide des données d'analyse isotopique du mélange d'oxydes d'azote et d'acide nitrique, [12] extraits de la partie supérieure et inférieure de l'échangeur. Pour le prélèvement des échantillons d'acide nitrique (1,2 ml), l'échangeur est doté d'un dispositif à entonnoir (fig. 1). L'échangeur est muni aussi de deux raccords à robinets, pour l'extraction des échantillons gazeux dans les ampoules, enfermées ensuite par fusion. Les oxydes d'azote contenus dans les ampoules sont réduits totalement à l'état d'azote élémentaire par un chauffage (durant 4 heures) à 450°, en présence du Fe en poudre. L'azote ainsi obtenu est soumis à une analyse isotopique dans un spectromètre de masse. [12]

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La plupart des expériences a été effectuée avec de l'acide nitrique *p.a.* 10 M[1], à un débit de 300 ml/h, ce qui représente une charge spécifique dans l'échangeur de 1,96 ml/cm$^2$.mn. L'installation a fonctionné continuellement pendant 230 heures. Durant cet intervalle de temps on a déterminé la variation de la concentration de $^{15}$N en prélevant des échantillons à la base de l'échangeur. Cette variation est représentée sur la figure 2.

On a étudié aussi le fonctionnement de l'échangeur avec de l'acide nitrique technique, pendant 30 heures, sans constater aucune influence de la pureté de l'acide sur l'enrichissement isotopique.

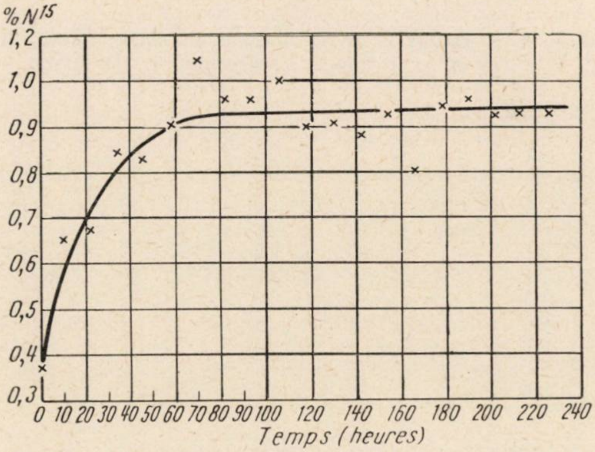


Fig. 2. — Variation en temps de la concentration de $^{15}$N dans les échantillons de NO et NO$_2$, prélevés à la base de l'échangeur.

Les déterminations des concentrations, de l'acide sulfurique obtenu comme sous-produit dans le réacteur RI ont montré la possibilité d'obtenir une solution de maximum 68–70% en cas d'alimentation avec de l'acide nitrique 10 M, sans le dosage supplémentaire de 50 ml/h $H_2O$. Pendant les expériences, dans l'acide sulfurique extrait à la base du réacteur de reflux RI, les petites quantités d'anhydride sulfureux n'ont pas dépassé 0,21 mole $SO_2$/1 $H_2SO_4$, ce qui est en bonne concordance avec les résultats trouvés dans la littérature.[13]

---

[12] D. Axente, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*) (en cours de parution).

A cause des erreurs expérimentales il y a une dispersion relative des points déterminés en rapport avec la courbe exponentielle. Les principaux facteurs qui ont une influence sur les données expérimentales sont : les variations de la température de l'échangeur ayant une influence sur le coefficient de séparation, [9,14] la variation de la composition du mélange des oxydes d'azote ($NO + NO_2$)[10], les erreurs d'analyse isotopique, etc.

En partant de l'enrichissement S (3) obtenu dans l'expérience susmentionnée, effectuée en régime stationnaire (fig. 2), on a obtenu $n_w = 23{,}4$ unités de transfert (4). Pour l'échangeur isotopique utilisé, il en résulte une hauteur de l'unité de transfert égale à 8,3 cm, pour une charge spécifique de 1,97 ml/cm$^2$. mn, cette valeur étant en concordance avec les données trouvées dans la littérature.[8]

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement les collègues qui ont effectué les analyses isotopiques de ce travail.

[13] G. M. Begun, I. S. Drury et E. F. Joseph, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1035 (1959).

[14] E. Krell, H. Schmidt et S. Thiel, *Kernenergie*, **5**, 269 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 713–719 (1968)

# SUR LES VANADATES. XIV

## PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COMPOSÉS DE LA FAMILLE $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5(0 < x \leqslant 1)$

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI et C. LITEANU

Institut de chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 10 novembre 1967*

Les courbes composition-propriété (conductivité électrique, énergie d'activation de la conduction) indiquent l'existence de cinq phases différentes pour $X$ entre 0,20–0,30 ; 0,40–0,50 ; 0,60–0,66 ; 0,70–0,75 et $>$ 0,98. La conductivité des échantillons en poudres (granulation 0,2– 0,1 mm) sous courant d'azote est de l'ordre $10^{-2} - 10^{-8}$ ohm$^{-1}$ cm$^{-1}$, l'énergie d'activation de la conductivité étant entre 0,10–0,40 eV. Ils sont semi-conducteurs du type *n* pour $0 < x \leqslant 0{,}85$ et du type *p* pour $0{,}90 \leqslant x \leqslant 1{,}00$. L'effet thermoélectrique de –165 à –90 μV/°K confirme la semi-conduction du type *n* pour les produits avec $0{,}10 \leqslant x \leqslant 0{,}75$.

Dans une étude précédente nous avons constaté que les courbes composition-propriété (conductivité électrique, énergie d'activation) du système $Na_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5(0 < x \leqslant 1)$ [1] présentent des variations qui concordent avec les changements de phases du système. C'est pourquoi nous utilisons la même méthode pour obtenir de nouvelles indications sur l'existence des différentes phases dans le système $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$.

En ce qui concerne les composés $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5(0 < x \leqslant 1)$, leurs spectres en IR et Debye-Scherrer [2] montrent qu'il doit exister au moins trois phases distinctes aux valeurs d'environ 0,20–0,33 ; 0,45–0,60 ; 0,66–1,00, pour $x$.

Hagenmuller et ses collaborateurs [3] ont signalé une phase α pour $0 < x \leqslant 0{,}01$, une phase β pour $0{,}18 \leqslant x \leqslant 0{,}28$ et d'autres phases du type « bronze » pour $x > 0{,}28$, dont l'étude radiocristallographique est en cours de paraître. Pour les rapports de composition $x = K/V_2O_5$ compris entre 0,65–1,00, ils ont signalé [4] l'apparition de l'oxyde $VO_2$, à côté d'une seule phase φ.

---

[1] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 993 (1967).

[2] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.* (à paraître).

[3] P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Materials Research Bulletin*, **1**, 45 (1966).

[4] M. Pouchard, J. Galy, L. Rabardel et P. Hagenmuller, *Compt. rend.*, Sér. C, **264**, 1943 (1967).

Les compositions chimiques des produits étudiés sont figurées au tableau 1.

Ces produits (échantillons en poudres) ont une conductivité électrique comprise entre $2{,}0 \,.\, 10^{-2}$—$1{,}2 \,.\, 10^{-8}$ $\mathrm{ohm}^{-1} . \mathrm{cm}^{-1}$, laquelle augmente dans tous les cas par rapport à la température. Dans l'intervalle étudié, 240—260°, s'applique aussi bien la relation $\sigma = \sigma_0 \exp.\ (-E_c/kT)$, que la relation $\sigma = \sigma_0\, T^{-1} \exp.\ (-E_c^*/kT)$ (fig. 1—4) ; il s'ensuit qu'on ne peut pas conclure seulement en vertu des mesures de la conductivité en fonction de la température, dans un intervalle si étroit, s'il s'agit d'un mécanisme de semi-conduction par bandes d'énergie, correspondant à l'approximation des électrons collectifs ou d'un mécanisme de semi-conduction par sauts correspondant aux électrons localisés.

*Tableau 1*

**Caractérisation des produits**

| Produits | Échantillons en poudres (granulation 0,2 — 0,1 mm) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Composition chimique | | | | Conductivité électrique (sous courant d'azote) | | | | Effet thermoélectrique ($\mu$V/°K) |
| | $K^+$ | $V^{4+}$ | $V^{5+}$ | $O^{2-}$ | ($\mathrm{ohm}^{-1}.\ \mathrm{cm}^{-1}$) | | $E_c$ (eV) | $E_c^*$ (eV) | |
| | | | | | 60° | 200° | | | |
| ($V_2O_5$) | — | 0,12 | 1,88 | 4,95 | $1{,}00 . 10^{-4}$ | $6{,}92 . 10^{-4}$ | 0,18 | 0,22 | — |
| (0,10) | 0,11 | 0,12 | 1,88 | 5,00 | $1{,}90 . 10^{-3}$ | $8{,}10 . 10^{-3}$ | 0,14 | 0,17 | −165 |
| (0,20) | 0,19 | 0,23 | 1,77 | 4,98 | $2{,}60 . 10^{-2}$ | $7{,}40 . 10^{-2}$ | 0,11 | 0,13 | −145 |
| (0,28) | 0,28 | 0,31 | 1,69 | 4,99 | $1{,}80 . 10^{-2}$ | $6{,}10 . 10^{-2}$ | 0,12 | 0,15 | −129 |
| (0,33) | 0,32 | 0,36 | 1,64 | 4,99 | $2{,}90 . 10^{-3}$ | $1{,}60 . 10^{-2}$ | 0,17 | 0,20 | −140 |
| (0,40) | 0,41 | 0,39 | 1,61 | 5,00 | $1{,}20 . 10^{-3}$ | $7{,}70 . 10^{-3}$ | 0,17 | 0,21 | −130 |
| (0,45) | 0,44 | 0,45 | 1,55 | 5,00 | $1{,}40 . 10^{-3}$ | $8{,}70 . 10^{-3}$ | 0,18 | 0,21 | −126 |
| (0,50) | 0,49 | 0,50 | 1,50 | 5,00 | $1{,}10 . 10^{-3}$ | $7{,}80 . 10^{-3}$ | 0,19 | 0,22 | −117 |
| (0,60) | 0,59 | 0,60 | 1,40 | 5,00 | $3{,}20 . 10^{-4}$ | $2{,}30 . 10^{-3}$ | 0,18 | 0,22 | −103 |
| (0,66) | 0,66 | 0,65 | 1,35 | 5,02 | $3{,}70 . 10^{-4}$ | $1{,}90 . 10^{-3}$ | 0,17 | 0,20 | − 91 |
| (0,70) | 0,67 | 0,70 | 1,30 | 4,98 | $1{,}50 . 10^{-4}$ | $1{,}00 . 10^{-3}$ | 0,19 | 0,22 | − 97 |
| (0,75) | 0,72 | 0,74 | 1,26 | 4,99 | $2{,}10 . 10^{-4}$ | $1{,}40 . 10^{-3}$ | 0,18 | 0,20 | − 99 |
| (0,80) | 0,79 | 0,80 | 1,20 | 5,00 | $6{,}30 . 10^{-5}$ | $6{,}60 . 10^{-4}$ | 0,22 | 0,26 | — |
| (0,85) | 0,81 | 0,87 | 1,13 | 4,98 | $3{,}20 . 10^{-6}$ | $4{,}90 . 10^{-5}$ | 0,28 | 0,30 | — |
| (0,90) | 0,93 | 0,91 | 1,09 | 5,01 | $4{,}50 . 10^{-8}$ | $1{,}20 . 10^{-6}$ | 0,32 | 0,35 | — |
| (1,00) | 0,98 | 1,01 | 0,99 | 5,00 | $1{,}20 . 10^{-8}$ | $6{,}10 . 10^{-7}$ | 0,38 | 0,41 | — |

Les valeurs de l'énergie d'activation (tant $E_c$, que $E_c^*$) comprises entre 0,10—0,40 eV sont données au tableau 1.

Sur la base de l'effet de l'adsorption de l'oxygène — d'après la méthode de Heckelsberg [5] — le signe des porteurs de charge est négatif (semiconduction du type *n*) pour les produits (0,1) — (0,85) et positif (type *p*) pour les produits (0,9) et (1,00). Sur la base de l'effet de l'hydrogène sur la conductivité, tous les produits semblent être semi-conducteurs du type *n* (fig. 1—4).

Les valeurs négatives de l'effet thermoélectrique des échantillons (0,1) — (0,75) (tableau 1) confirment la semi-conductivité du type *n* pour ces produits. A cause de leur conductivité électrique réduite il n'est

---

[5] L. Heckelsberg, G. C. Bayley et A. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 371 (1953).

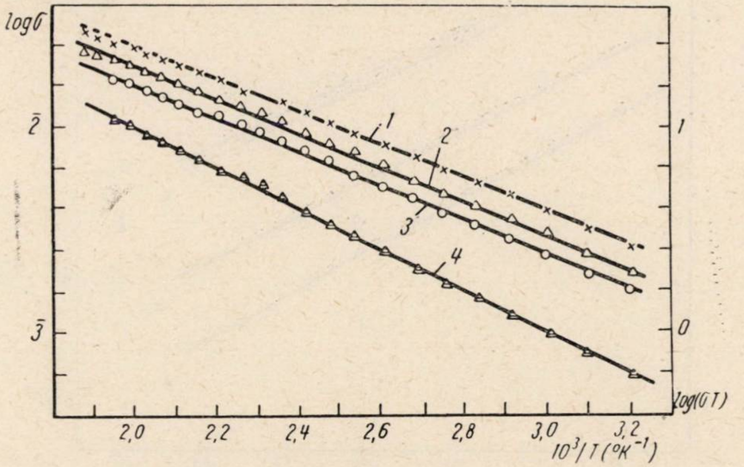


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique du produit (0,33), en fonction de la température et de l'effet du gaz adsorbé.

Courbe lgσ — $1/T$ : *1*, hydrogène ; *2*, sous courant d'azote ; *3*, oxygène. Courbes lg $(\sigma T)$ — — $1/T$ : *4*, azote.

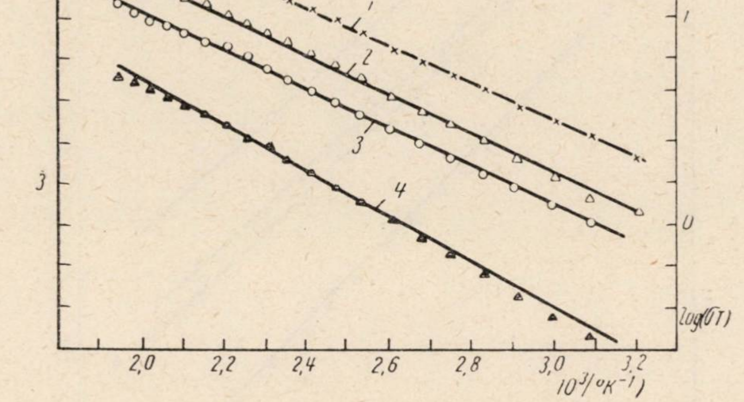


Fig. 2. — Variation de la conductivité électrique du produit (0,50).

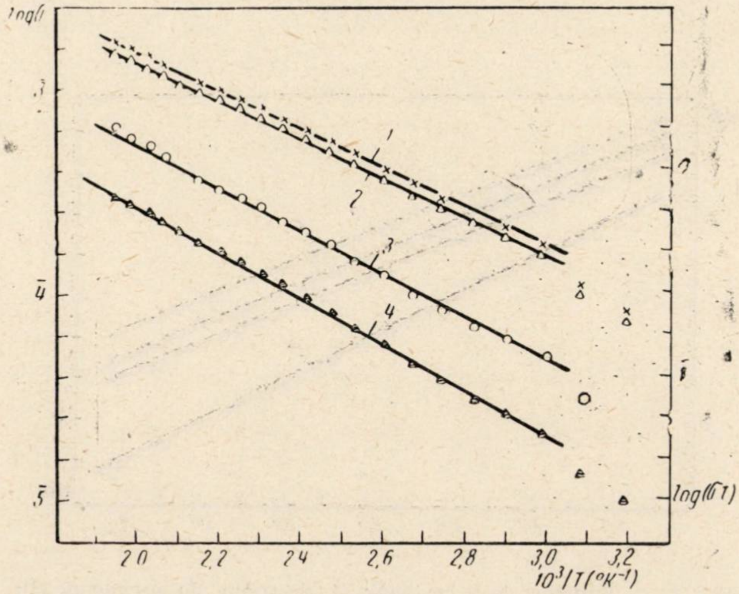


Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique du produit (0,70).

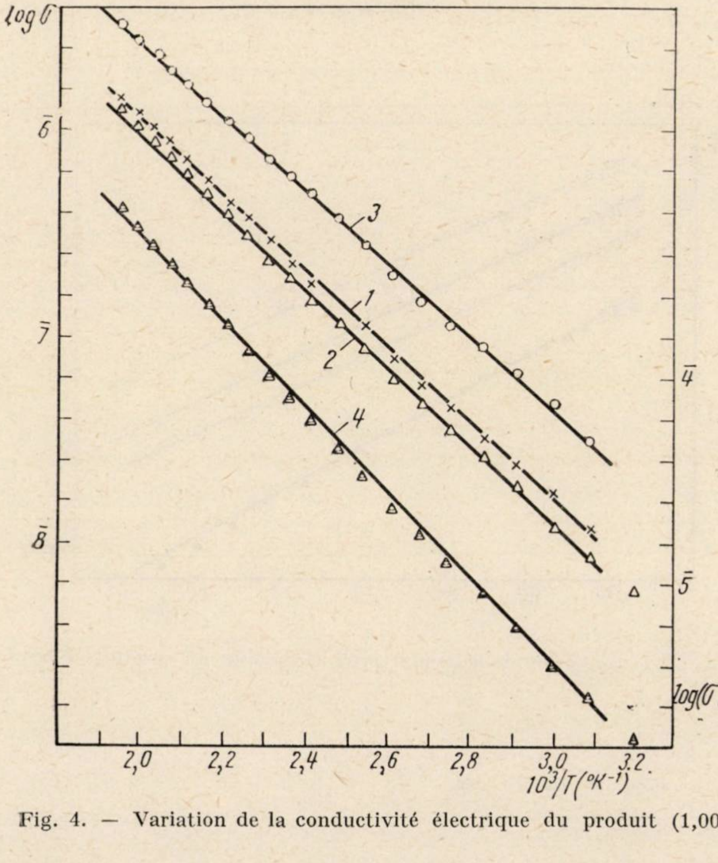


Fig. 4. — Variation de la conductivité électrique du produit (1,00).

pas possible de mesurer l'effet thermoélectrique aussi pour les produits (0,80) — (1,00).

Les produits étudiés sont des composés dans lesquels le même cation (vanadium) existe en deux états différents de valence (+5 et +4). Dans tels cas,[6] pour une température constante, $\sigma \sim s\,(1 - s)$ ; $s$ est la probabilité que le cation donné contienne de porteurs de charge et elle est déterminée par la relation

$$s = M^{(n)}/[M^{(n)} + M^{(n+1)}]$$

dans laquelle, $M^{(n)}$ et $M^{(n+1)}$ représentent le nombre des cations avec la valence $n$, respectivemment $n + 1$. Evidemment $s$ augmente de $s = 0$ jusqu'à $s = 1$, quand les cations passent de la valence $n + 1$ à la valence $n$. Au point d'équivalence, $M^{(n)} = M^{(n+1)}$, $s = 1/2$. C'est-à-dire que $\sigma$ s'approche de zéro pour $s = 0$ ou $s = 1$, dans le cas où tous les cations qui occupent des positions cristallographiques identiques ont la même valence. Le maximum de la conductivité apparaîtra pour $s = 1/2$, à concentration égale des cations de valence $n$, respectivemment $n + 1$.

De même, pour une température fixe, l'effet thermoélectrique ($\alpha$) varie d'après la relation $\alpha \sim \ln\,(1 - s)/s$. C'est-à-dire $\alpha$ a une grande valeur négative pour $s = 0$, passe par zéro à $s = 1/2$ et acquiert une grande valeur positive pour $s = 1$.

Tout celà est valable seulement dans le cas où la structure des produits reste invariable lors du passage de $s = 0$ à $s = 1$.

Les variations de la conductivité électrique des composés $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$, de $s = 0$ à $s = 1/2$ ne concordent pas avec les prévisions théoriques citées ci-dessus, fait qui peut servir comme indication sur l'existence de certains changements de phase dans le système étudié. Ainsi, après une augmentation (maximum pour $0{,}2 < x < 0{,}3$), la conductivité décroît et le composé (1,00), pour lequel $s = 1/2$, au lieu d'avoir le maximum de conductivité, a une conductivité plus basse même que le $V_2O_5$ (fig. 5).

La courbe composition-conductivité électrique (fig. 5) indique, par des maxima-paliers, les différentes phases du système aux valeurs entre 0,20—0,30, 0,40—0,50, 0,60—0,66, 0,70—0,75 et > 0,98, pour $x$.

La courbe composition-énergie d'activation de la conductibilité (fig. 5 b) montre aussi des variations correspondant elles mêmes aux limites des phases indiquées plus haut.

En ce qui concerne l'existence de l'oxyde $VO_2$ dans les produits à l'$x$ compris entre 0,65—1,00,[3] ce fait devrait être mis en évidence par le saut à ~ 60° sur les courbes $\sigma - T$. Ainsi il est possible que les dénivellations observées aux courbes mentionnées des produits (0,60), (0,70) et (0,75) (fig. 3) soient engendrées par la présence de quantités correspondantes de $VO_2$ dans ces produits.

---

[6] I. M. Honig, *J. Chem. Educ.*, **43**, 76 (1966).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits ont été obtenus selon la réaction :

$$(2-2x)V_2O_5 + xV_2O_4 + 2x\,KVO_3 \longrightarrow 2K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$$

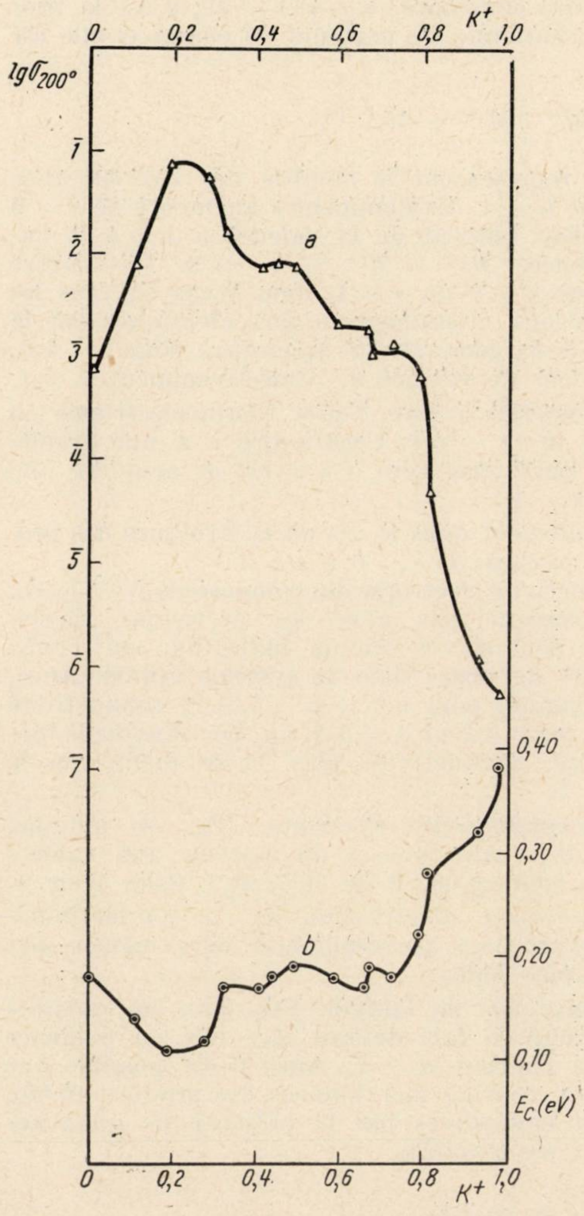


Fig. 5. — Courbes conductivité électrique-composition et énergie d'activation-composition.

Les substances initiales finement broyées et mélangées ont été pressées (7t.f./cm$^2$) en pastilles et chauffées pendant 9—10 h, sous courant d'azote à 560—570°.

Produits de départ :

— pentoxyde de vanadium (pureté *p.a.*) ;

— mélange des oxydes de vanadium tétra- et pentavalent (aussi $V_6O_{13}$), obtenu par décomposition du métavanadate d'ammonium vers 450° sous courant d'azote ;

— métavanadate de potassium.

Dans les produits, après dissolution par $H_2SO_4$ (1 : 1) on a dosé :

— le vanadium (IV), par permanganimétrie ;

— le vanadium (V), en utilisant le sel de Mohr, en présence de diphénylamine ;

— le potassium, par spectrophotométrie de flamme.

Les mesures de la conductibilité électrique ont été effectuées sur des échantillons en poudres (granulation 0,1—0,2 mm) sous courant d'azote, d'oxygène et de l'hydrogène, dans l'intervalle de température 240—40°, avec une cellule de conductibilité ressemblant à celle décrite en[7]. Pour les mesures de la conductivité entre $1.10^{-1}—1.10^{-6}$ ohm$^{-1}$cm$^{-1}$ on a utilisé un montage à courant alternatif, avec oscillateur de 80 à 3000 Hz, pour les conductivités inférieures à $1.10^{-6}$ohm$^{-1}$ cm$^{-1}$ — un montage volt-ampérométrique à courant continu.

L'effect thermoélectrique a été déterminé sur des pastilles (∅10 mm, h 5—6 mm), à 25° ($\Delta T$ = 20—30°), électrodes en cuivre.

[7] D. Barb, E. Weissmann et I. Ursu, *Rev. Roumaine Phys.*, **10**, 259 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 713—719 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 721–726 (1968)

# THE DETERMINATION OF SECONDARY DISSOCIATION CONSTANTS OF PHOSHORIC AND *o*-PHTHALIC ACID IN A 50% ETHANOL-WATER MIXTURE

C. LUCA and O. ENEA

University of Bucharest
Spl. Independenţei, 89

*Received October 21, 1967*

The emt values are determined for the cell of Pt ; $H_2$(1 atm), $M_2A$ (m), MHA (m), MCl, AgCl ; Ag at different temperatures between 15 and 35°. The secondary dissociation constants of the two acids are computed from experimental data and at the same time the β parameters of salting out and the thermodynamic values $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ for the respective equilibria are estimated. The possibility of using these acids as basis for some buffer solutions in 50% ethanol-water is discussed, and the corresponding paH values are computed. *

The knowledge of the dissociation constants of the acids and weak bases, utilized to prepare buffer solutions is necessary for the estimation of the pH range, the variation of the pH with the temperature, and so on. Such studies have preceded or accompanied the study of aqueous buffer solutions. The study of the dissociation equilibria of phosphoric, tartric, *o*-phthalic, boric acids in water [1-3] has permitted the combining of a series of standard aqueous buffer solutions. The standardization of pH measurements in mixed solvents, needs similar studies regarding the dissociation equilibria of certain adequate electrolytes in these solvents[4-5].

The present paper is just one of those referring to the above problems and it deals with the secondary dissociation of phosphoric and *o*-phthalic acids in 50% ethanol water.

The dissociation constants of these acids have been calculated from the emt of the cell.

$$\text{Pt}\,;\ H_2(1\ \text{atm.}),\quad M_2A(m),\quad MHA(m),\quad MCl(m),\quad AgCl\,;\ Ag \qquad (1)$$
$$\text{ethanol-water } 50\%$$

---

* A represents $HPO_4^{2-}$ or $C_6H_4(COO)_2^{2-}$ anions, and $M = Na^+, K^+$.

[1] W. J. Hamer, S. F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **32**, 215 (1944), **35**, 381 (1945).

[2] G. G. Manov, N. J. Delollis, P. W. Lindwal and S. F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 543 (1946).

[3] R. G. Bates, V. E. Bower, R G. Miller and E. R. Smith, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **47**, 433 (1951).

[4] M. Paabo, R. A. Robinson and R. G. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 415 (1965).

[5] W. J. Gelsema, Dissertation, 1964.

where A represents the $HPO_4^{-2}$ and $C_6H_4(COO)_2^{2-}$ ions and M the $Na^+$ or $K^+$ ions.

The emt of the cell (1) is expressed by :

$$E = e^0_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \tag{2}$$

For the equilibrium under study

$$HA^- \leftrightarrows A^{2-} + H^+ \tag{3}$$

one can write :

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot m_{A^{2-}} \cdot \gamma_{A^{2-}}}{m_{HA^-} \cdot \gamma_{HA^-}} \tag{4}$$

From equation (3) and (4) it results :

$$E - e^0_{AgCl} = - \frac{RT}{F} \ln \left[ K_2 \frac{m_{Cl^-} m_{HA^-}}{m_{A^{2-}}} \left( \frac{\gamma_{Cl^-} \gamma_{HA^-}}{\gamma_{A^{2-}}} \right) \right] \tag{5}$$

The values of the standard potential of the silver chloride electrode $e^0_{AgCl}$ at different temperatures from 15—35° have been formerly determined[6] and are given in table 1.

*Table 1*

**Physical and electrochemical constants of ethanol-water 50% mixture**

| t | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|
| d $g/ml$ | 0.91785 | 0.91384 | 0.90980 | 0.90599 | 0.90168 |
| $\varepsilon$ | 51.5 | 50.38 | 49.0 | 47.8 | 46.7 |
| $e^\circ_{AgCl}$ | 0.19425 | 0.19024 | 0.18596 | 0.18170 | 0.17692 |
| A $kg^{1/2} mol^{-1/2}$ | 0.9670 | 0.9705 | 0.9860 | 0.9951 | 1.0045 |
| $10^{-8}$ .B.$kg^{1/2}$ $mol^{-1/2}$ $cm^{-1}$ | 0.3955 | 0.3960 | 0.3969 | 0.3977 | 0.3982 |

Taking the salt concentrations so that $m_{Cl^-} = m_{HA^-} = m_{A^{2-}}$, the relationship (5) takes the following form :

$$pK_2 - \log \left( \frac{\gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{HA^-}}{\gamma_{A^{2-}}} \right) = \frac{(E - e^0_{AgCl})F}{RT \ln 10} + \log m \tag{6}$$

The term containing the activity coefficients can be approximated at ionic strenghts smaller than 0.1 by means of the Debye-Hückel equation,

$$\log \left( \frac{\gamma_{Cl^-} \gamma_{HA^-}}{\gamma_{A^{2-}}} \right) = \frac{2A\mu^{1/2}}{1 + B\mathring{a}_i \mu^{1/2}} - \beta\mu \tag{7}$$

where A and B are the constants of equations Debye-Hückel for the respective solvent, $\beta$ the salting out parameter and $a_i$ the dimensional parameter of the choosen 4.4 Å ion.

---

[6] C. Luca and O. Enea, *Electrochim. Acta* (under print).

From (6) and (7) results :

$$\mathrm{p}K_2 + \beta m\mu = \frac{(E - e^0_{\mathrm{AgCl}})F}{RT \ln 10} + \log m + \frac{2A\mu^{1/2}}{1 + B\mathring{a}_i\mu^{1/2}} \tag{8}$$

Representing graphically the right hand side of equation (8) *versus* concentration (m) one obtaines a straight line intersecting the ordinate at $\mathrm{p}K_2$ and having the slope $\beta\mu$.

In tables 2 and 3 are given the emt of the cell (1) at different temperatures, the activity coefficient as well as the paH values computed from these data for the mixture of phosphates and phthalates. For the calculation of the paH one has made use of relationship :

$$\mathrm{pH} = p_s(a_{\mathrm{H}^+}\gamma_{\mathrm{Cl}^-}) + \log \gamma_{\mathrm{Cl}^-} \tag{9}$$

where

$$p_s(a_{\mathrm{H}}\gamma_{\mathrm{Cl}}) = \frac{(E - e^0_{\mathrm{AgCl}})F}{RT \ln 10} + \log m \tag{10}$$

After graphic extrapolation of the values of the right hand side of equation (8) one has computed the salting out parameters β in the case of phosphates and phthalates which are given in tables 2 and 3 for different temperatures.

*Table 2*

**$KH_2PO_4$ (m) + $Na_2HPO_4$ (m) + NaCl (m) in ethanol 50%**

| t | m | $\mu$ | $E_{\mathrm{volt}}$ | $p_s(a_H\gamma_{Cl^-})$ | $-\log\gamma_{Cl^-}$ | paH | β |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15° | 0.001 | 0.005 | 0.84166 | 8.324 | 0.0609 | 8.263 | 2.38 |
| | 0.002 | 0.010 | 0.82124 | 8.268 | 0.0823 | 8.186 | |
| | 0.003 | 0.015 | 0.80878 | 8.226 | 0.0982 | 8.128 | |
| | 0.004 | 0.020 | 0.79962 | 8.191 | 0.1095 | 8.082 | |
| | 0.005 | 0.025 | 0.79228 | 8.160 | 0.1192 | 8.041 | |
| 20° | 0.001 | 0.005 | 0.84768 | 8.301 | 0.0611 | 8.240 | 2.35 |
| | 0.002 | 0.010 | 0.82693 | 8.247 | 0.0826 | 8.164 | |
| | 0.003 | 0.015 | 0.81427 | 8.206 | 0.0983 | 8.108 | |
| | 0.004 | 0.020 | 0.80482 | 8.169 | 0.1101 | 8.059 | |
| | 0.005 | 0.025 | 0.79736 | 8.138 | 0.1196 | 8.018 | |
| 25° | 0.001 | 0.005 | 0.85364 | 8.287 | 0.0620 | 8.225 | |
| | 0.002 | 0.010 | 0.83253 | 8.231 | 0.0839 | 8.147 | |
| | 0.003 | 0.015 | 0.81965 | 8.189 | 0.0998 | 8.089 | |
| | 0.004 | 0.020 | 0.81009 | 8.153 | 0.1115 | 8.042 | |
| | 0.005 | 0.025 | 0.80240 | 8.120 | 0.1215 | 7.999 | |
| 30° | 0.001 | 0.005 | 0.86248 | 8.278 | 0.0626 | 8.215 | 2.33 |
| | 0.002 | 0.010 | 0.83860 | 8.222 | 0.0847 | 8.137 | |
| | 0.003 | 0.015 | 0.82539 | 8.178 | 0.1007 | 8.077 | |
| | 0.004 | 0.020 | 0.81586 | 8.145 | 0.1125 | 8.033 | |
| | 0.005 | 0.025 | 0.80801 | 8.111 | 0.1226 | 7.988 | |
| 35° | 0.001 | 0.005 | 0.86600 | 8.270 | 0.0632 | 8.207 | 2.32 |
| | 0.002 | 0.010 | 0.84422 | 8.215 | 0.0855 | 8.130 | |
| | 0.003 | 0.015 | 0.83071 | 8.170 | 0.1024 | 8.068 | |
| | 0.004 | 0.020 | 0.82095 | 8.136 | 0.1136 | 8.022 | |
| | 0.005 | 0.025 | 0.81309 | 8.104 | 0.1237 | 7.980 | |

*Table 3*

$C_6H_4(COOK)_2(m) + HKC_6H_4(COO)_2(m) + KCl(m)$ ethanol 50%

| t°C | m | $\mu$ | $E_{volt}$ | $p_s\ (a_H\ \gamma_{Cl^-})$ | $-\log \gamma_{Cl^-}$ | paH | $\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15° | 0.002 | 0.01 | 0.77991 | 7.545 | 0.0823 | 7.463 | 3.62 |
| | 0.004 | 0.02 | 0.75742 | 7.453 | 0.1095 | 7.344 | |
| | 0.006 | 0.03 | 0.74314 | 7.379 | 0.1286 | 7.250 | |
| | 0.008 | 0.04 | 0.73228 | 7.314 | 0.1435 | 7.170 | |
| | 0.01 | 0.05 | 0.72349 | 7.257 | 0.1558 | 7.101 | |
| 20° | 0.002 | 0.01 | 0.78541 | 7.534 | 0.0826 | 7.451 | 3.42 |
| | 0.004 | 0.02 | 0.76264 | 7.444 | 0.1101 | 7.334 | |
| | 0.006 | 0.03 | 0.74821 | 7.372 | 0.1290 | 7.243 | |
| | 0.008 | 0.04 | 0.73716 | 7.306 | 0.1439 | 7.162 | |
| | 0.01 | 0.05 | 0.72815 | 7.248 | 0.1563 | 7.092 | |
| 25° | 0.002 | 0.01 | 0.79085 | 7.526 | 0.0839 | 7.442 | 3.30 |
| | 0.004 | 0.02 | 0.76765 | 7.435 | 0.1115 | 7.324 | |
| | 0.006 | 0.03 | 0.75291 | 7.362 | 0.1309 | 7.231 | |
| | 0.008 | 0.04 | 0.74172 | 7.306 | 0.1461 | 7.160 | |
| | 0.01 | 0.05 | 0.73271 | 7.242 | 0.1587 | 7.083 | |
| 30° | 0.002 | 0.01 | 0.79687 | 7.528 | 0.0847 | 7.443 | 3.18 |
| | 0.004 | 0.02 | 0.77332 | 7.438 | 0.1125 | 7.326 | |
| | 0.006 | 0.03 | 0.75854 | 7.368 | 0.1321 | 7.236 | |
| | 0.008 | 0.04 | 0.74724 | 7.298 | 0.1474 | 7.152 | |
| | 0.01 | 0.05 | 0.73798 | 7.250 | 0.1601 | 7.090 | |
| 35° | 0.002 | 0.01 | 0.80275 | 7.537 | 0.0855 | 7.451 | 3.39 |
| | 0.004 | 0.02 | 0.77867 | 7.444 | 0.1136 | 7.330 | |
| | 0.006 | 0.03 | 0.76357 | 7.373 | 0.1333 | 7.240 | |
| | 0.008 | 0.04 | 0.75225 | 7.313 | 0.1487 | 7.164 | |
| | 0.01 | 0.05 | 0.74263 | 7.253 | 0.1616 | 7.091 | |

## EXPERIMENTAL

The preparation of the 50% (in weight) ethanol-water mixture was made from ethanol purified by distillation on $Ag_2O$ and refluxing for six hours on CaO. This was mixed with double distilled water of $10^{-5}\ \Omega cm^{-1}$ conductivity and the ethanol percentage was controlled through picnometric density measurements.

The sodium and potasium chloride was purified according to Bates's[7] indications.

The potasium phthalate and biphthalate used were of *p.a.* Merck purity (according to Sörensen).

The mono- and dibasic phosphate mixture was made with monoplastic and disodic phosphate owing to the low solubility of dipotassic phosphate in the given solvent. For the phosphates the recrystallization from water was necessary to ensure the water contents of the respective hydrate.

The construction of the cell, the technique of the measurements and the corrections due to the variation in steam pressure were given in former papers.[6-8]

[7] R. G. Bates, "Determination of pH", Wiley & Sons, New York, 1964, p. 261.

[8] Gr. Popa, C. Luca and O. Enea, *Z. phys. Chem.*, (*Leipzig*), **230**, 262 (1965).

*Table 4*

**$pK_2$ values of phthalic and phosphoric ions in ethanol-water 50% mixture**

| t°C | phosphoric ion | | | o-phthalic ion | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $pK_{exp}$ | $\sigma$ | pK computed | $pK_{exp}$ | $\sigma$ | pK computed |
| 15° | 8.458 | 0.000 | 8.458 | 7.746 | 0.000 | 7.746 |
| 20° | 8.436 | 0.001 | 8.437 | 7.731 | 0.001 | 7.730 |
| 25 | 8.423 | 0.000 | 8.423 | 7.725 | 0.000 | 7.725 |
| 30 | 8.415 | 0.002 | 8.413 | 7.728 | 0.001 | 7.729 |
| 35 | 8.409 | 0.000 | 8.409 | 7.742 | 0.000 | 7.742 |

*Table 5*

**The thermodynamic rates for the dissociation of the o-phthalic and phosphoric ion**

| | phosphoric ion | | o-phthalic ion |
|---|---|---|---|
| | water | ethanol-water 50% | ethanol-water 50% |
| $A_1$ | 1979.5 | 2853.7 | 5104.02 |
| $A_2$ | 5.3541 | 10.011 | 26.478 |
| $A_3$ | 0.01984 | 0.02972 | 0.05732 |
| $\Delta G°$ cal. $mol^{-1}$ | 9823 | 11,840 | 10,536 |
| $\Delta H°$ cal. $mol^{-1}$ | 987 | 965 | 10 |
| $\Delta S°$ cal. $grad^{-1}$ $mol^{-1}$ | −29.6 | −34.6 | −35.2 |

## RESULTS

The secondary dissociation constants of phosphoric and o-phthalic acids in a 50% ethanol-water mixture between 15—35° are given in table 4.

By means of equation :

$$pK = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3T \qquad (11)$$

the values of the constants $K_2$ can be computed for any temperature in this interval. The coefficients of equation (11) (table 5) have been found by solving the system drawn on basis of the experimental data.

The constants computed by means of these coefficients are in good agreement with the experimental data (11) ($\sigma$ in table 4).

The thermodynamic values $\Delta G°$, $\Delta H°$ and $\Delta S°$ obtained from the value of the constants and those of the coefficients of equation (11) are given in table 5.

The values regarding the aqueous phosphate solution[4] have been included for comparison.

The small variation in the ( $\Delta S^\circ$) entropy for the secondary dissociation of the $HPO_4^{2-}$ in 50% ethanol-water compared to pure water, points to the fact that the primary protolithic process is the hydration of the proton.

On the other hand it results from the experimental data that the maximum value of the paH at 25° in 50% ethanol-water of a buffer based on phosphates is 8.423 and that of one based on phthalates is 7.725.

We must also mention the fact that the low solubility of the phosphate hinders their use in solvents with a high content of ethanol.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 727—730 (1968)

# LA FORCE DE CERTAINS ACIDES COMPLEXES OCTAÉDRIQUES DES MÉTAUX TRIVALENTS

J. ZSAKÓ, I. GĂNESCU et CS. VÁRHELYI
Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj, str. Arany János, 11

*Reçu le 9 octobre 1967*

On a préparé les solutions aqueuses des acides complexes : $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_3[Co(CN)_6]$, $H_3[Cr(NCS)_6]$, $H_3[Cr(C_2O_4)_3]$, $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $H_3[Mn(C_2O_4)_3]$ et $H_3[Co(C_2O_4)_3]$ par voie chromatographique, en utilisant la résine échangeuse d'ions Amberlite IR 120. En mesurant le pH des mélanges de NaOH et de l'acide complexe, on a trouvé que l'acidité correspond à une dissociation totale des acides trivalents étudiés, c'est-à-dire $K_3 > 0,1$. Les acidités anormales des mélanges contenant les composés $H_3[Mn(C_2O_4)_3]$ et $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ne sont pas dues à une dissociation incomplète, mais à la décomposition des ions complexes correspondants.

Les acides $H_3[Me^{III}X_6]$ et $H_3[Me^{III}\ Y_3]$, où $X$ = anion monovalent, $Y$ = anion bivalent, ont été très peu étudiés. La plupart d'entre eux sont très instables. Compte tenu de la structure des cations complexes correspondants, on peut s'attendre à des acides forts, c'est-à-dire complètement dissociés dans des solutions aqueuses étendues. En effet, leur force a été étudiée uniquement dans le cas de l'acide $H_3\ [Fe\ (CN)_6]$ en solution aqueuse, où il est complètement dissocié.[1-2]

Nous avons étudié la force des acides suivants : $H_3\ [Fe\ (CN)_6]$, $H_3\ [Co(CN)_6]$, $H_3\ [Cr(NCS)_6]$, $H_3\ [Cr(C_2O_4)_3]$, $H_3\ [Mn\ (C_2O_4)_3]$, $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$ et $H_3\ [Co\ (C_2O_4)_3]$.

La synthèse de ces acides étant difficile, nous nous sommes limités à la préparation de leurs solutions aqueuses, en employant une résine échangeuse d'ion sous forme de RH, en échangeant les cations des sels complexes correspondants par les ions d'hydrogène. Pour déterminer la force des acides, nous avons mesuré à l'aide d'une électrode en verre le pH des trois mélanges obtenus par la neutralisation à moitié avec du NaOH, du premier, du second et respectivement du troisième hydrogène de chacun des acides pris en étude. Ces mélanges correspondent au maximum de pouvoir tampon, ce qui justifie leur choix pour la détermination des constantes d'acidité. Les solutions préparées étaient de $10^{-2}$M en acide complexe.

---

[1] B. V. Nekrasov et C. V. Zotov, *Zhur. priklad. Khim.*, 14, 264 (1941).
[2] J. Jordan et G. J. Ewing, *J. Inorg. Chem.*, 1, 587 (1962).

Si les acides complexes sont des acides forts, ils sont complètement dissociés et on peut, en connaissant leur composition et les valeurs des facteurs d'activité, calculer le pH des solutions.

Etant donné que la concentration réalisée se situe à la limite du domaine d'applicabilité de la théorie de Debye et Hückel, on a calculé les facteurs d'activité d'après cette théorie.

Au tableau 1 sont données les valeurs expérimentales des pH pour chaque acide étudié $H_3Z$ et les valeurs théoriques, calculées dans l'hypothèse de dissociation totale.

*Tableau 1*

**Valeurs du pH dans les solutions tampon étudiées**

| N° | Acide | pH aux rapports molaires $r$ = [NaOH] : [$H_3Z$] | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1 : 2 | 3 : 2 | 5 : 2 |
| 1 | $H_3 [Fe (CN)_6]$ | 1,72 | 1,92 | 2,38 |
| 2 | $H_3 [Co (CN)_6]$ | 1,72 | 1,95 | 2,45 |
| 3 | $H_3 [Cr (CNS)_6]$ | 1,69 | 1,90 | 2,37 |
| 4 | $H_3 [Cr (C_2O_4)_3]$ | 1,71 | 1,92 | 2,38 |
| 5 | $H_3 [Fe (C_2O_4)_3]$ | 1,71 | 1,92 | 2,25 |
| 6 | $H_3 [Mn (C_2O_4)_3]$ | 1,85 | 2,13 | 2,87 |
| 7 | $H_3 [Co (C_2O_4)_3]$ | 1,68 | 1,92 | 2,39 |
| valeurs théoriques | | 1,72 | 1,94 | 2,42 |

Considérant ces valeurs, on voit qu'à l'exception des 5$^e$ et 6$^e$ acides, l'hypothèse de la dissociation complète se vérifie, à 0,04 unités de pH près. Cet écartement ne dépasse pas les erreurs expérimentales, si bien que nous pouvons considérer tous les trois hydrogènes complètement dissociés dans des solutions aqueuses de concentration $10^{-2}$M ; c'est-à-dire la troisième constante de dissociation acide doit être $K_3 > 0{,}1$. Si $K_3 < 0{,}1$, les solutions correspondant au rapport 5 : 2 seraient plus alcalines, ayant donc un pH $> 2{,}47$.

Quant à l'acide $H_3 [Fe (C_2O_4)_3]$ la solution contenant 2,5 équivalents de NaOH par mole d'acide a un pH plus acide que les mêmes solutions des autres acides. La hausse de l'acidité peut s'expliquer par la grande labilité du complexe oxalique de Fe (III).

Au moment où le sel complexe passe à travers la résine échangeuse, un nombre considérable d'ions centraux sont retenus par la résine ; ce processus est suivi par la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide oxalique.

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement de la manière suivante : en éluant la colonne échangeuse à l'aide d'une solution d'acide clorhydrique après la préparation des acides complexes, on trouve une grande quantité d'ions $Fe^{3+}$ dans le cas du complexe oxalique de Fe (III), tandis que dans le cas des autres acides complexes la résine ne retient pas l'ion central. Cette décomposition de l'ion complexe, accompagnée de la libération parallèle de l'acide oxalique peut expliquer la hausse de l'acidité. Nous avons calculé le pH de la solution avec $r = 5 : 2$, dans l'hypothèse que la quantité entière d'acide oxalique est mise en liberté.

En utilisant l'équation générale des équilibres protolytiques déduite dans une note précédente,[3] on obtient pour ce système l'équation

$$a_{\mathrm{H}} + f_1[\mathrm{NaOH}] = [\mathrm{ox}]\frac{a_{\mathrm{H}} f_1^{-1} K_1 + 2 f_2^{-1} K_1 K_2}{a_{\mathrm{H}}^2 + a_{\mathrm{H}} f_1^{-1} K_1 + f_2^{-1} K_1 K_2} \qquad (1)$$

où $a_{\mathrm{H}}$ est l'activité des ions d'hydrogène, $f_1$, $f_2$ les facteurs d'activité des ions mono- et bivalents, [ox] est la concentration analytique de l'acide oxalique et $K_1$ et $K_2$ les constantes d'acidité de l'acide oxalique. Les facteurs d'activité ont été calculés à l'aide de la théorie de Debye et Hückel et pour les constantes de dissociation nous avons considéré en première approximation les valeurs données pour 25°.[4] Ce calcul conduit à un pH = = 2,21 ; donc la libération de l'acide oxalique est vraiment accompagnée d'une baisse du pH.

Dans le cas de l'acide $H_3[Mn(C_2O_4)_3]$, les valeurs du pH sont plus élevées que celles théoriques. Ce fait pourrait s'expliquer par une dissociation incomplète. Dans l'hypothèse que le premier et le deuxième hydrogène sont forts tandis que le troisième est faible, l'équation générale des équilibres protolytiques devient

$$a_{\mathrm{H}} + f_1[\mathrm{NaOH}] = C\frac{2 a_{\mathrm{H}} f_2^{-1} + 3 f_3^{-1} K_3}{a_{\mathrm{H}} f_2^{-1} + f_3^{-1} K_3} \qquad (2)$$

où $C$ est la concentration analytique de l'acide complexe. Donc, en connaissant le pH, la constante d'acidité $K_3$ peut être calculée par la formule

$$K_3 = a_{\mathrm{H}}\frac{f_3(2C - a_{\mathrm{H}} - f_1[\mathrm{NaOH}])}{f_2(a_{\mathrm{H}} + f_1[\mathrm{NaOH}] - 3C)} \qquad (3)$$

En utilisant le pH de la solution ayant $r = 5:2$, la formule (3) donne $K_3 \approx 10^{-5}$, tandis que les deux autres valeurs du pH donnent des valeurs négatives pour la constante $K_3$. Par conséquent les valeurs expérimentales ne peuvent être expliquées à l'aide de cette hypothèse.

En admettant que tous les trois hydrogènes sont faibles, l'équation générale des équilibres protolytiques devient :

$$a_{\mathrm{H}} + f_1[\mathrm{NaOH}] = C\frac{a_{\mathrm{H}}^2 f_1^{-1} K_1 + 2 a_{\mathrm{H}} f_2^{-1} K_1 K_2 + 3 f_3^{-1} K_1 K_2 K_3}{a_{\mathrm{H}}^3 + a_{\mathrm{H}}^2 f_1^{-1} K_1 + a_{\mathrm{H}} f_2^{-1} K_1 K_2 + f_3^{-1} K_1 K_2 K_3} \qquad (4)$$

Introduisant les trois valeurs expérimentales du pH dans l'équation (4) nous obtenons un système linéaire d'équation avec les inconnues $K_1$, $K_1K_2$ et $K_1K_2K_3$. Mais la solution de ce système d'équations est incompatible avec le côté physique du problème, parce qu'on obtient des valeurs négatives pour tous les trois constantes $K_1$, $K_2$ et $K_3$.

Nous pouvons conclure ainsi que les valeurs élevées du pH ne sont pas dues à une dissociation incomplète de l'acide complexe.

---

[3] J. Zsakó, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **5**, (2), 13 (1960).

[4] « Spravotchnik Khimika », 3$^{e}$ vol. 1. Izd., Goskhimizdat, Moscou-Léningrad, 1952, p. 505.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 727–730 (1968)

Ayant en vue l'instabilité de l'ion complexe et le potentiel redox élevé du système $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ nous sommes obligés à admettre la décomposition partielle de l'ion complexe, accompagnée de l'oxydation de l'acide oxalique libéré par l'ion $Mn^{3+}$. Ce processus peut expliquer l'augmentation du pH observée.

En conclusion, dans le cas de 5 acides complexes nous avons démontré qu'ils sont des acides trivalents forts, ayant la troisième constante d'acidité $K_3 > 0{,}1$. Nous avons démontré en même temps que le comportement anormal de l'acide $H_3\,[Fe\,(C_2O_4)_3]$ et de l'acide $H_3\,[Mn\,(C_2O_4)_3]$ n'est pas dû à une dissociation incomplète, mais il est explicable par un processus de décomposition de l'ion complexe, qui a lieu chez le premier acide à cause de la labilité, tandis que chez le deuxième acide à cause de l'instabilité de l'ion complexe.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *La synthèse des sels complexes*

Le $K_3[Co(CN)_6]$ a été préparé d'après la méthode donnée par Benedetti-Pichler [5]. Dans la solution aqueuse de $Co(CN)_2$ et de KCN se forme le composé complexe $K_4\,[Co(CN)_6]$ intensément coloré en rouge. Ce composé bouilli pendant longtemps se transforme en $K_3\,[Co(CN)_6]$ avec dégagement d'hydrogène. Le sel s'obtient dans l'état pur par recristallisation de l'eau chaude.

Le $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ a été obtenu par la méthode de Roesler [6] selon l'équation

$$K\,Cr(SO_4)_2 + 6\ KCNS = K_3[Cr(NCS)_6] + 2K_2SO_4$$

Le sel a été recristallisé de l'éthanol.

Le $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ a été préparé par réduction du $K_2Cr_2O_7$, à l'aide d'acide oxalique, en présence d'un excès de $K_2C_2O_4$. [7]

Le $K_3[Mn(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ a été obtenu par la réduction d'une solution de $KMnO_4$, à l'aide d'acide oxalique et par la neutralisation de la solution obtenue par le $K_2CO_3$.[8]

Le $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ a été obtenu de l'hydroxyde ferrique frais dissous dans une solution d'acide oxalique et d'oxalate de potassium. [9]

Le $K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ a été préparé par la dissolution du $CoCO_3$ dans un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de potassium en eau. Le mélange a été oxydé à l'aide du bioxyde de plomb. Le sel complexe a été précipité de la solution filtrée à l'aide d'éthanol. [10]

*La préparation des acides libres.* Les acides complexes ont été obtenus dans des solutions aqueuses par voie chromatographique, en utilisant comme échangeur d'ion l'Amberlite IR 120, sous forme de R—H. Cette méthode commode a été utilisée pour la première fois pour la préparation des acides complexes par Hein et Lilie. [11] La préparation des solutions des acides a été effectuée à 0°, à l'abri de la lumière, parce que ces acides sont généralement instables et leur décomposition est catalysée parfois par la lumière (par exemple dans le cas de l'acide $H_3[Cr(NCS)]_6$ [12]).

---

[5] A. Benedetti-Pichler, *Z. anlyt. Chem.*, **70**, 257 (1927).

[6] J. Roesler, *Liebigs Ann. Chem.*, **141**, 185 (1867).

[7] H. Hecht, « Präparative anorganische Chemie » Akademie-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, p. 158.

[8] J. Meyer et W. Schramm, *Z. anorg. Chem.*, **157**, 190 (1926).

[9] A. Jaeger, *Rec. Trav. chim.*, 38, 242 (1919).

[10] H. Sörensen, *Z. anorg. Chem.*, **110**, 1 (1896).

[11] F. Hein et H. Lilie, *Z. anorg. Chem.*, **260**, 45 (1953).

[12] A. Rosenheim et R. Cohn, *Z. anorg. Chem.*, **27**, 293 (1901).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 731–737 (1968)

# DONNÉES THERMOANALYTIQUES SUR LA NON-STŒCHIOMÉTRIE DE QUELQUES ALUMINES NOIRES RÉDUCTRICES*

L. LITERAT

Institut polytechnique, Chaire de Chimie, Cluj, str. Emil Isac, 15

*Reçu le 5 octobre 1967*

On examine du point de vue thermoanalytique (TG, DTG et DTA) le comportement de quelques échantillons d'alumine noire non stœchiométrique et on fait une comparaison avec l'alumine hydratée amorphe, le point de départ pour obtenir l'alumine non stœchiométrique.

L'étude est complétée par la recherche de l'évolution structurale, et on établit des corrélations entre les effets thermiques observés et les modifications de phase. On met en évidence pour $\overline{Al_2O_3}$ un effet exothermique à 800° qui est attribué au rétablissement de la stœchiométrie par l'oxydation de l'aluminium excédentaire interstitiel.

De nos études antérieures[1–4] concernant la nature de la non-stœchiométrie de certaines alumines noires réductrices, on a tiré la conclusion que c'est à la présence des atomes d'aluminium, dissimulés interstitiellement qu'on doit la déviation de la stœchiométrie, le caractère réducteur et la couleur de ces alumines. A la même conclusion est arrivé ultérieurement Hilaire,[5] tandis que d'autres auteurs étendent les considérations aussi sur d'autres oxydes et hydroxydes non stœchiométriques.[6,7]

A partir de l'idée mentionnée ci-dessus, en ce qui suit nous allons considérer qu'une étude thermoanalytique pourrait fournir de nouvelles preuves ; il est possible que par la calcination de l'alumine non stœchiométrique dans l'air on puisse surprendre des effets exothermiques dès le rétablissement de la composition stœchiométrique.

Puisque dans la littérature il n'y a, en ce sens, aucune étude sur les alumines non stœchiométriques, nous avons eu recours comme jusqu'à présent,[2,3] aux déterminations en parallèle sur des échantillons d'alumine et d'alumine non stœchiométrique, afin de pouvoir comparer d'une manière plus facile leur comportement.

---

* Ouvrage présenté à la III^e Conférence Républicaine de Chimie, Timişoara, 26—30 juin 1967.

[1] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **5**, 95 (1962).
[2] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **5**, 107 (1962).
[3] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **7**, 87 (1964).
[4] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **7**, 96 (1964).
[5] P. Hilaire, « Thèse », N° 143, Lyon (1963).
[6] R. Faivre et A. Michel, *Compt. rend.*, **208**, 1008 (1939).
[7] R. Faivre, *Compt. rend.*, **248**, 20111 (1959).

Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un Dérivatographe du type F. Paulik, L. Eredy, I. Paulik, série 1955, à la Chaire de Chimie-Physique de l'Université de Bucarest.

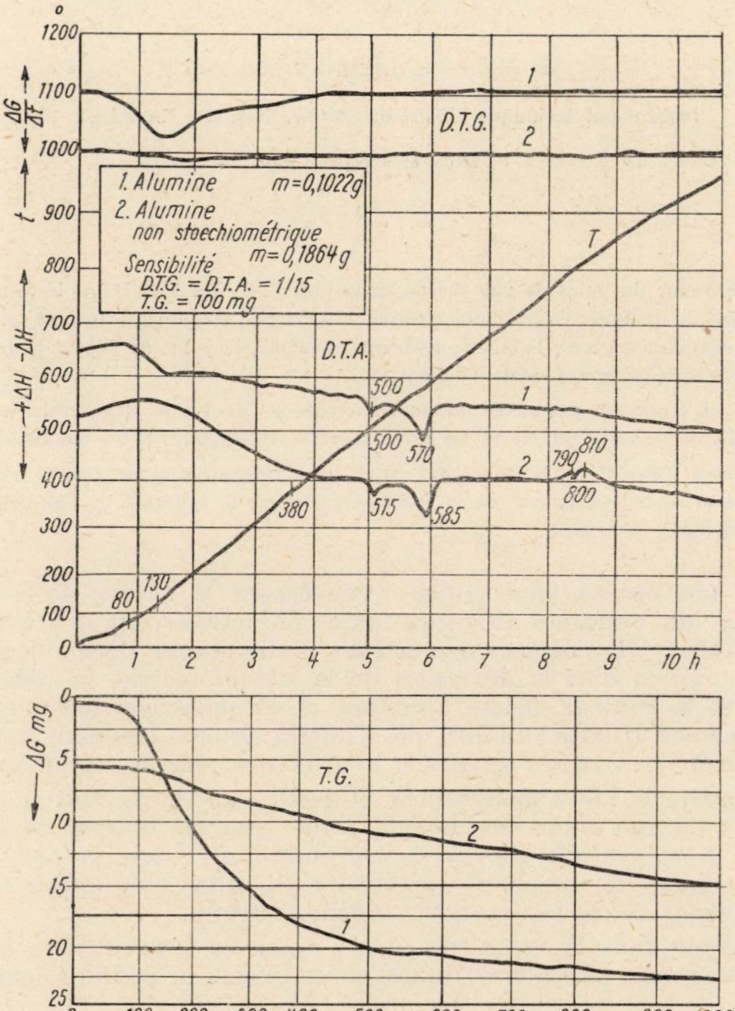


Fig. 1. — Courbes thermogravimétriques (TG), dérivées (DTG) et différentielles (DTA) pour l'alumine (1) et l'alumine non stœchiométrique (2).

Les enregistrements ont été exécutés pour les échantillons d'alumine hydratée amorphe — le point de départ pour obtenir l'alumine non stœchiométrique — et sur des échantillons d'alumine noire réductrice. Les déterminations ont été effectuées seulement en atmosphère habituelle, le régime de chauffage (2 degrés par minute) et la granulation des échantillons (0,09—0,1 mm) étant identiques pour tous les échantillons.[8]

La figure 1 représente l'enregistrement des courbes thermogravimétriques (TG), dérivées (DTG) et différentielles (DTA) pour l'alumine (1) et l'alumine non stœchiométrique (2).

Pour des éclaircissements supplémentaires, l'étude thermoanalytique a été complétée par quelques données de diffraction des rayons X (tabl. 1). A cette fin on a examiné les échantillons des deux alumines prélevés aux températures de 420°, 520°, 700°, 820° et 980°. L'image des diagrammes Debye-Scherrer obtenus (temps d'enregistrement : 5 heures, anticathode Cu) est illustrée dans la figure 2. Les enregistrements ont été effectués à l'aide d'une installation « Tur », dans le cadre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj.

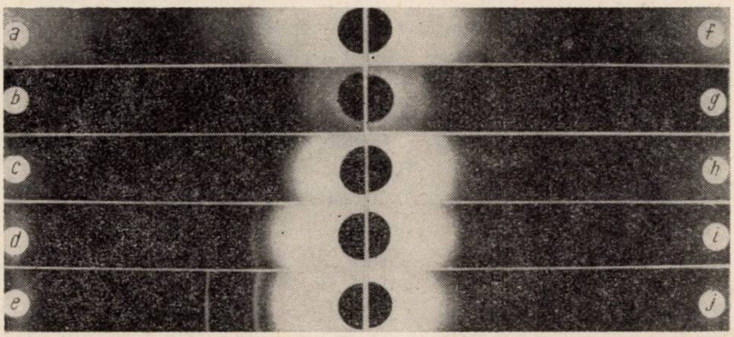


Fig. 2. — Diagrammes Debye-Scherrer pour les échantillons d'alumine (*f, g, h, i, j*) et d'alumine non stœchiométrique (*a, b, c, d, e*), à la température de 420° (*a, f*) ; 520° (*b, g*) ; 700° (*c, h*) ; 820° (*d, i*) et 980° (*e, j*).

*Tableau 1*

**Valeur d/n (Å) et intensité (I) des lignes de diffraction des rayons X**

| N° | Röntgen. e | | Röntgen. j | | Röntgen. d | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | d/n | *I* | d/n | *I* | d/n | *I* |
| 1 | 0,774 | tf | — | — | 0,773 | tf (difus) |
| 2 | 0,838 | fi | 0,831 | fi | 0,838 | fi |
| 3 | 0,887 | tf | 0,879 | fs | 0,871 | tf |
| 4 | 1,0788 | i | 1,0773 | i | 1,0789 | i |
| 5 | 1,2083 | fs | — | — | — | — |
| 6 | 1,2617 | i | 1,264 | s | 1,2617 | i |
| 7 | 1.3932 | f | — | — | — | — |
| 8 | 1,5691 | tf | (halo)— | — | — | — |

## DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les courbes TG, DTG et DTA montrent un comportement distinct pour les deux sortes d'alumine. Ainsi, en ce qui concerne la perte en poids pendant la calcination (TG), on observe que l'alumine hydratée amorphe (1) indique, à partir de 80°, une perte en poids dont la vitesse augmente dès l'élévation de la température, en présentant un maximum autour de 130°. Ce fait résulte aussi de la courbe dérivée DTG. La perte en eau, évaluée à 22 mg pour l'échantillon dont le poids $m = 0{,}1022$ g, continue jusque vers 1000°. Le calcul de la perte en eau donne, pour la composition de l'alumine examinée, la formule $Al_2O_3 . 1{,}55\ H_2O$.

---

[8] L. Erdey, « A kémiai analyzio súlyszerinti modszerei », vol. 2, II$^{e}$ éd., Akadémiai kiadó, Budapest, 1960, p. 299.

La perte en eau s'effectue presque intégralement jusqu'à 500°, et sur la courbe TG correspondante on n'a observé aucune discontinuité qui puisse permettre de préciser la présence des phases et des composants chimiques distincts. Sur la courbe DTG (1) on peut séparer cependant des zones où la vitesse de perte en poids prend des valeurs différentes, nommément entre 70—130, 130—220, 220—350 et 350—550°.

Par rapport à celles-ci, la teneur en eau revient à 4,43%, c'est-à-dire à 0,34 moles, 5,38% ou à 0,39 moles, 4,89% c'est-à-dire 0,36 moles, et 3,42%, respectivement 0,25 moles $H_2O$ pour une mole d'$Al_2O_3$. Le reste de l'eau (0,21 moles) s'élimine jusqu'à 1000°.

Considérant la teneur des échantillons en eau et la ressemblance des courbes TG et DTA avec celles trouvées à la déshydratation des gels de hydrargilite, par Trambouse et ses collaborateurs [9] il semble qu'il s'agit de mélanges en proportions variables d'hydrargilite et de bœhmite, avec un degré réduit d'organisation réticulaire. En fait, les diagrammes de diffraction des rayons X (fig. 2.f.g.) prouvent l'absence presque complète des éléments de symétrie cristalline.

De ce point de vue, l'alumine noire présente un tout autre comportement. La perte en poids s'effectue lentement et continuellement sur tout l'intervalle de température qu'on a étudié. On peut cependant distinguer, dans ce cas aussi, des domaines à vitesses de déshydratation différente, nommément l'un compris entre 90° et 200°, avec un léger minimum étendu sur la courbe DTG près de 200° C, et, finalement, l'autre au-delà de 700°.

La teneur en eau est très réduite ; jusqu'à 1000° on enregistre une perte de 10 mg en eau pour 0,1864 g d'échantillon, ce qui revient, du point de vue compositionnel, à 0,32 moles $H_2O$ pour 1 mole d'$Al_2O_3$.

En ce qui concerne l'organisation réticulaire, les alumines noires ont le même caractère amorphe (fig. 2.*a.b.c.*), jusqu'à 700°, que celles stœchiométriques.

Toutes ces données confirment nos observations antérieures concernant l'existence de quelques phases, mal organisées, de quelques alumines de transition [10] mises en évidence par la diffraction des rayons X et l'électronographique [11].

Quant aux courbes DTA, on constate une évolution assez semblable des deux alumines, dans l'intervalle de température que l'on a examiné. Si après le maximum endothermique allongé, bien marqué pour l'alumine à 180—200° environ, les pics endothermiques se reproduisent à 500—515 et à 570—585 aussi pour l'alumine noire, les choses se modifient dans le domaine des températures de 780—820°, où se manifeste une nette distinction entre les deux alumines. Ainsi, tandis que l'alumine présente une légère déviation vers des effets exothermiques à 800°, sur la courbe DTA de $\overline{Al_2O_3}$ apparaît un maximum accouplé exothermique à 790° et à 810°.

---

[9] Y. Trambouze, Tran Huu The, M. Perrin et M. V. Mathieu, *J. Chim. phys.*, **51**, 425 (1954).

[10] C. Tertian et D. Papée, *J. Chim. phys.*, **53**, 341 (1958).

[11] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **5**, 81 (1962).

Avant de passer à l'interprétation des données, il faut préciser que les effets exothermiques dans le domaine des basses températures (20—70° pour l'alumine et 20—150° pour $\overline{Al_2O_3}$) ne s'expliquent qu'en supposant que la stabilisation du spot du galvanomètre n'ait pas encore été complètement effectuée dans les premiers moments de l'enregistrement. La légère inclination à droite et en bas de la ligne de zéro pour l'enregistrement DTA confirme encore une fois ce que nous avons mentionné ci-dessus, que l'existence de certains effets exothermiques. En fait, il y a aussi d'autres auteurs qui ont observé de telles anomalies pour les gels bœhmitiques.[10,12] Par conséquent, en concordance avec les données de la littérature,[8,9] nous considérons que le domaine endothermique étendu de 180° est dû à l'éloignement de l'eau de l'alumine hydratée amorphe et l'absence du domaine pour $\overline{Al_2O_3}$ concorde avec les données de TG et DTG et indique une teneur réduite en eau. Les pics endothermiques, identiquement retrouvés pour les deux alumines à 500—585° sont dus soit à des modifications structurales de l'alumine, soit à l'élimination, en continuation, de l'eau liée chimiquement. Trambouze et ses collaborateurs[9] montrent que les gels d'alumines amorphes s'obtiennent par l'éloignement total de l'eau jusqu'à 600°, après quoi un pic exothermique trahit le commencement d'organisation cristalline. Nos investigations montrent cependant que la perte en poids dans cet intervalle de température est relativement petite et continue, donc on ne pourrait pas localiser nettement la corrélation des effets endothermiques observés, et la diffraction des rayons X indique aussi à 700° (fig. 2 c, h) une structure réticulaire complètement désorganisée.

Ainsi qu'il résulte de la figure 2 (*d.e.i.j.*), c'est seulement à 800° que commence l'organisation réticulaire et elle avance parallèlement à l'élévation de température pour les deux alumines étudiées. Ce fait nous permet d'affirmer que le pic exothermique accouplé, observé sur la courbe DTA pour l'$\overline{Al_2O_3}$, est le résultat de l'effet de cristallisation des échantillons d'alumine amorphe (qui apparaît à peine esquissé sur la courbe *1*), auquel s'ajoute un autre effet, plus prononcé, dû à la réaction d'oxydation de l'aluminium interstitiel des échantillons d'alumine noire.

Si sur la courbe TG respective on ne surprend aucune modification de poids — fait qui est explicable par ce que le déficit d'oxygène évalué à 0,02—0,06 d'atomes-gramme pour 1 mole d'$Al_2O_3$ survient justement dans le domaine d'erreur de l'appareillage — les choses se présentent d'une tout autre façon en ce qui concerne l'effet thermique[13] de la réaction

---

[12] B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre, *Compt. rend.*, **236**, 1278 (1953).

[13] C. D. Nenițescu, « Chimie generală », Ed. tehnică, Bucarest, 1963, p. 626.

[14] S. Teichner, Fr. Juillet et B. Arghiropoulos, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1491.

$2Al + 3/3O_2 = Al_2O_3$ (amorphe) $\Delta H = - 402{,}9$ kcal/mole qui peut être évaluée sans ambiguïté.

Par suite, nous attribuons le maximum exothermique à 810° au rétablissement de la composition stœchiométrique des échantillons d'alumine noire, accompagnée de leur cristallisation.

Aux observations susmentionnées on ajoute la constatation d'ordre qualitatif, nommément que justement dans ce domaine de température l'alumine non stœchiométrique devient blanche, ce qui confirme encore une fois les constatations de Teichner[14] et nos observations antérieures [1,2] concernant la stabilité particulièrement grande de ces solides à la calcination, dans l'air, à la dissolution en HCl ou comme systèmes cathalitiques, et constitue une preuve de plus en ce qui concerne le degré avancé de dissimulation des atomes d'aluminium dans la masse de l'alumine qui les a générés.

Finalement, nous ne considérons pas intéressant de préciser sans équivoque la nature des deux pics endothermiques à 500—515° et à 570—585° respectivement ; elle est seulement une preuve que tant l'alumine non stœchiométrique, que l'alumine hydratée amorphe ont le même fond structural et de composition en ce domanine.

Revenons maintenant pour un moment aux données concernant l'organisation réticulaire des échantillons étudiés. Comme nous l'avons montré, l'évolution structurale avec la température est très semblable pour les deux alumines (fig. 2 et tabl. 1).

Ainsi, au-dessous de 800°, les diagrammes de diffraction des rayons X ont un aspect complètement diffus, avec les halos centraux plus ou moins prononcés, ce qui témoigne d'une haute désorganisation structurale. [1,10] Des indices précis d'organisation cristalline apparaissent seulement à 820° (fig. 2, *d.i.*), où l'on peut distinguer quelques lignes intenses de diffraction, correspondant à 0,338, 1,0788 et à 1,2617 Å, de même que d'autres moins intenses à 0,773 et 0,871 Å (tabl. 1), qui sont dues au corindon. [10,15] Les diagrammes Debye Scherrer pour les échantillons prélevés à 980° (fig. 2, *e.j.*) soulignent l'évolution structurale vers $\alpha\,Al_2O_3$ des deux alumines.

Une analyse plus attentive des données röntgénographiques nous montre que les lignes de diffraction pour les échantillons d'$\overline{Al_2O_3}$ (*d*, *e*) sont sensiblement plus nombreuses et plus nettes que pour l'alumine hydratée (*i*, *j*), en dépit des conditions identiques d'enregistrement. Cette différence est attribuée, d'une part, à une tendance plus prononcée de réorganisation structurale de l'alumine non stœchiométrique, dont l'histoire comporte une série de traitements thermiques sous vide, et d'autre part, à l'alumine formée par le retour de la stœchiométrie et qui semble jouer un rôle de germe d'organisation cristalline.

Finalement, nous considérons qu'il est intéressant de montrer qu'on constate une certaine analogie entre le comportement des alumines non stœchiométriques, que nous avons étudiées sous l'aspect thermoanalytique et röntgéno-structural, et les données de Faivre[6] qui trouve

---

[15] L. I. Minkin, « Spravotchinik po rentgenostructurnomu analizu polieristalov », Gosudarstvenoe Izdatelstvo Fizico-Matematicescoi literatury, Moscou, 1961, p. 439.

des effets exothermiques de 600° environ pour les échantillons noirs de hydroxyde de magnésium non stœchiométrique, effets suivis d'une réorganisation structurale sous forme de brucite.

## CONCLUSIONS

Les conclusions que l'on peut tirer de ce que nous avons montré ci-dessus sont les suivantes :

— l'alumine non stœchiométrique a une teneur réduite en eau (0,20 moles) en comparaison de celle amorphe (1,55 $H_2O$ : 1 mole $Al_2O_3$) ;

— à 790—810° elle présente un pic exothermique que nous attribuons à l'oxydation des atomes interstitiels de l'Al et au rétablissement de la composition stœchiométrique ;

— l'évolution structurale suit un parallélisme prononcé pour les deux alumines, ce qui prouve que le fond de base des échantillons est presque identique. On remarque pourtant une prédisposition pour l'organisation aux échantillons d'$\overline{Al_2O_3}$, par rapport à l'alumine. Le comportement est attribué aux tensions élevées en réseau, par suite aux traitements thermiques sous vide subis au cours de la préparation, de même qu'à une action déterminant la cristallisation provoquée par la réaction d'oxydation de l'aluminium interstitiel au rétablissement de la stœchiométrie ;

— nos résultats sont confirmés par RES et par les mesures des caractéristiques magnéto-électriques concernant la nature de la non-stœchiométrie des alumines noires réductrices.

Revue Roumaine de Chimie, **13,** 739–753 (1968)

# EXPERIMENTAL APPROACH TO THE CHARACTERIZATION OF PRETREATED PLATINUM ELECTRODE SURFACES. I

## A CHRONOPOTENTIOMETRIC STUDY

L. KÉKEDY and F. MAKKAY

Chair of Analytical Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj, Str. Arany János, 11

*Received November 6, 1967*

In order to obtain reproducible electrode surfaces with known physico-chemical properties indispensable for careful analytical work with solid electrodes, the effect of several pretreatment procedures on platinum was investigated by constant current chronopotentiometry. The surface state of the electrodes obtained with a particular pretreatment procedure were characterized by the anodic and cathodic chronopotentiograms of the electrodes in $H_2SO_4$ as well as by cathodic chronopotentiograms of the V (V) ions obtained with the same electrodes. An attempt has been made to a rational classification of the electrode surfaces based on the presence or on the absence of oxide film or finely divided platinum respectively. It was concluded, that chronopotentiometry is a useful tool for the characterization of the pretreated electrodes.

## INTRODUCTION

It is already a commonplace of observation that platinum is not as inert as often had been assumed, its electrochemical properties depend to a very great extent on pretreatment and prehistory so that e.g., the voltammetric behaviour of an oxidized electrode can differ dramatically[1] from a reduced electrode. A considerable amount of literature has been devoted to the problem of the surface oxidation of platinum and several hypotheses have been put forward to interpret the state of oxidized (or reduced) surfaces as well as their effect on the electrochemical reactions (a review article being in preparation). Despite this, the phenomena involved are not yet fully understood and the interpretations given are not free of controversy.

Oxygen attached to platinum alternatively was believed to be a true oxide layer or an adsorbed film,[2] recently it is considered as Pt-O alloy.[3,4] The enhancement of electrochemical activity of treated surfaces has been explained with the impurity theory, with the oxygen bridge mechanism, with the platinized-platinum mechanism or with the catalytic activity of the Pt-O alloy.[3,5] The role of the surface state of the electrodes in many electroanalytical techniques is well recognized, e.g., in potentiometry,[6-10] bipotentiometry,[11] polarography,[10,12-17] coulometry,[10,18,19] amperometry,[20] biamperometry [11] and chronopotentiometry.[1,10,21-34] It is known that steady state data can be secured solely if the reproducibility of the surface state of the electrodes is ensured.[35]

---

[1] F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **33**, 934 (1961).

[2] M. W. Breiter and J. L. Weininger, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1135 (1962).

[3] J. P. Hoare, *J. Electroanalyt. Chem.*, **12**, 260 (1966).

[4] J. P. Hoare, S. G. Meibuhr and R. Thacker, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1078 (1966).

Nevertheless, little attention has been paid to the development of reliable methods for the characterization of pretreated platinum surfaces respectively to specify the exact effect of each of the many pretreatment procedures recommended in the literature. Therefore in most cases the pretreatment procedures are empirical, their effect being not well understood, some of them seem not always to be justified (e.g., successive treatment with strong oxidants, or the use of anodic pulses to "clean" electrodes, which "may create more problems than it solves" [36]). Such widely used terms as "clean" or "untreated" surface are inconsistent with the actual characterization of the surface state.

It is the purpose of this work and of some following papers to contribute to the elaboration of reliable experimental procedures for the characterization of treated platinum electrodes prepared mainly for

---

[5] S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 525 (1963).

[6] G. E. Smith and W. W. Brandt, *Analyt. Chem.*, **21**, 948 (1949).

[7] J. W. Ross and I. Shain, *Analyt. Chem.*, **28**, 518 (1956).

[8] E.E. Criddle, *Electrochim. Acta*, **9**, 853 (1964).

[9] G. A. Solomin, *Gidrokhim. Materialy*, **28**, 222 (1959); *Chem. Abstr.*, **55**, 10140 (1961).

[10] J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry", 2nd ed., Interscience, New York, 1958, 130, 475, 564, 573, 617, 635.

[11] I. M. Kolthoff and E. R. Nightingale, *Analyt. Chim. Acta*, **17**, 329 (1957).

[12] Yu. S. Lyalikov, R. M. Novik and L.G. Kiriyak, *Izvest. Akad. Nauk Moldovsk. S.S.R.*, **1963**, 28; *Chem. Abstr.*, **64**, 6095 (1966).

[13] B. B. Baker and W. M. MacNevin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1476 (1953).

[14] O. H. Müller, *Science*, **109**, 61 (1949).

[15] I. M. Kolthoff and N. Tanaka, *Analyt. Chem.*, **26**, 632 (1954).

[16] H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1061, 1074 (1941).

[17] S. S. Lord and L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **26**, 284 (1954).

[18] D. G. Davis, *J. Electroanalyt. Chem.*, **1**, 73 (1959/60).

[19] M. Czuha Jr., K. W. Gardiner and D. T. Sawyer, *J. Electroanalyt. Chem.*, **4**, 51 (1962).

[20] J. T. Stock, "Amperometric Titrations", Interscience, New York, 1965.

[21] A. J. Bard, *Analyt. Chem.*, **35**, 340 (1963).

[22] D. G. Davis, *Analyt. Chem.*, **33**, 1839 (1961).

[23] M. D. Morris, *J. Electroanalyt. Chem.*, **8**, 350 (1964).

[24] J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **1**, 379 (1959/60).

[25] J. S. Mayell and S. H. Langer, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 438 (1964).

[26] J. D. Voorhies and N. H. Furman, *Analyt. Chem.*, **30**, 1656 (1958).

[27] F. C. Anson and J. J. Lingane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1015 (1957).

[28] J. J. Lingane and P. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **5**, 411 (1963).

[29] H. B. Mark Jr. and F. C. Anson, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 251 (1963).

[30] A. R. Nisbet and A. J. Bard, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 332 (1963).

[31] J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 296 (1961).

[32] D. G. Davis, *Analyt. Chim. Acta*, **27**, 26 (1962).

[33] F. C. Anson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1554 (1959).

[34] F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **33**, 939 (1961).

[35] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 602 (1965).

[36] S. Schuldiner and Th. B. Warner, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 212 (1965).

electroanalytical purposes, in order to establish the exact effect of a given pretreatment procedure as well as to indicate adequate pretreatment procedures with a view to obtain reproducible surfaces of known physico-chemical properties.

## EXPERIMENTAL

Constant current chronopotentiometry has been used as an experimental method, because the chronopotentiometric and charging curve data reported[37-71] revealed the possibilities of this method to supply useful information about the surface state of an electrode and for demonstrating processes which in other techniques may be obscured.[72]

A conventional chronopotentiometric circuit has been used,[10] a dry cell battery in series with a regulating resistance serving as a constant current source. A variable dummy

---

[37] K. J. Vetter, "Electrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin, 1961.

[38] K. Nagel and H. Dietz, *Electrochim. Acta*, **4**, 1 (1961).

[39] M. W. Breiter, *J. Electroanalyt. Chem.*, **8**, 230 (1964).

[40] H. A. Laitinen, *Analyt. Chem.*, **33**, 1458 (1961).

[41] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 858 (1962).

[42] D. G. Davis, *Talanta*, **3**, 335 (1960).

[43] S. Schuldiner and Th. B. Warner, *Electrochim. Acta*, **11**, 307 (1966).

[44] S. Schuldiner and R. M. Roe, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 332 (1963).

[45] F. C. Anson and D. M. King, *Analyt. Chem.*, **34**, 362 (1962).

[46] S. Schuldiner and Th. B. Warner, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1223 (1964).

[47] V. I. Lukyanycheva, V. I. Tikhomirova and V. S. Bagotskii, *Electrokhimiya*, **1** 262 (1965).

[48] A. Kozawa, *J. Electroanalyt. Chem.*, **8**, 20 (1964).

[49] H. Dietz and H. Göhr, *Electrochim. Acta*, **8**, 343 (1963).

[50] F. G. Will and C. A. Knorr, *Z. Electrochem.*, **64**, 258 (1960).

[51] M. Becker and M. Breiter, *Z. Electrochem.*, **60**, 1080 (1956).

[52] D. G. Peters and J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **4**, 193 (1962).

[53] A. J. Bard, *Analyt. Chem.*, **35**, 1602 (1963).

[54] V. I. Tikhomirova, A. I. Oshe, V: S. Bagotskii and V. I. Lukyanycheva, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **159**, 644 (1964).

[55] V. I. Lukyanycheva and V. S. Bagotskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **155**, 160 (1964).

[56] M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, **11**, 905 (1966).

[57] R. P. Buck and L. R. Griffith, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1005 (1962).

[58] A. T. Hubbard, R. A. Osteryoung and F. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **38**, 692 (1966).

[59] S. W. Feldberg, C. G. Enke and C. E. Bricker, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 826 (1963).

[60] D. G. Peters and R. A. Mitchell, *J. Electroanalyt. Chem.*, **10**, 306 (1965).

[61] J. D. Voorhies and N. H. Furman, *Analyt. Chem.*, **31**, 381 (1959).

[62] A. K. M. Huq, *NASA Accession*, No. N65–16919, Rept. No. AD 414800. Avail CFSTI, 85 pp (1963); *Chem. Abstr.*, **64**, 283 (1966).

[63] S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 410 (1964).

[64] K. Ohashi, K. Sasaki and S. Nagaura, *Denki Kagaku*, **32**, 515 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 12950 (1964).

[65] P. G. Desideri, *J. Electroanalyt. Chem.*, **9**, 229 (1965).

[66] W. B. Mather Jr. and F C. Anson, *Analyt. Chem.*, **33**, 1634 (1961).

[67] D. T. Sawyer and R. J. Day, *Electrochim. Acta*, **8**, 589 (1963).

[68] G. Bianchi and G. Caprioglio, *Electrochim. Acta*, **1**, 18 (1959).

[69] F. C. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 436 (1963).

[70] H. A. Laitinen and C. G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 773 (1960).

[71] J. K. Lee, R.N. Adams and C. E. Bricker, *Analyt. Chim. Acta*, **17**, 321 (1957).

[72] H. E. Zittel and F. J. Miller, *J. Electroanalyt. Chem.*, **13**, 193 (1961).

resistor which balanced the cell resistance was placed in the circuit so that when current did not pass through the cell it passed through the resistor. Thus no variation of the current due to resistor heating or cooling was expected. The current (25—100 μA) was measured directly with a sensitive microammeter. The chronopotentiograms have been recorded with a RADELKIS Type OH 102 recording polarograph (Hungary) and the transition times were read directly from the recordings. The cell consisted of a 300 ml tall baker in which the working, auxiliary and reference electrodes as well as the inert gas-inlet tube have been fixed by a plexiglass stopper. The working electrode consisted of a rectangular 0.1 mm thick platinum foil with an apparent geometric area of 2.1 cm$^2$. The auxiliary electrode was a helicoidal heavy platinum wire separated from the test solution by a sintered glass disc. S.C.E. was used as a reference electrode and all potentials reported are referred *vs.* this electrode. No special provision was taken for the temperature control. The working electrode was suitably treated and after thoroughly washing with bidistilled water it was transferred in the chronopotentiometric cell which contained $H_2SO_4$ in 0.01 — 10 N concentrations. Before each experiment the solution was swept for 15 minutes with purified nitrogen. The same results were obtained using instead of nitrogen purified methane from the pipe. All reagents were analytical-reagent grade. The following pretreatment procedures were used : a) electrochemical : 1) anodization in 1 N $H_2SO_4$ to different anodic potentials for different durations, 2) cathodization to + 0.2, 0.0, or — 0.3 V *vs.* S.C.E., respectively, b) chemical by dipping in : 1) aqua regia, 2) conc. nitric acid, 3) 5 molar chromic acid, 4) 5% kalium permanganate, 5) 1%, kalium iodide 6) conc. HCl, 7) 0.5 M ferrous sulphate in 2 N $H_2SO_4$, c) thermal by heating for several seconds in a colourless Teclu-flame (natural methane gas). To obtain a bare surface (see Table 1) the electrode with unknown pre-history first was dipped in aqua regia in order to remove the supposed fine platinum deposit present, then it was soaked in 1% KI solution in 0.1 N $H_2SO_4$ to remove the oxide film [1] produced by the aqua regia treatment. The reduced, oxidized and/or mixed surfaces were obtained by the above-mentioned treatments as indicated in the text.

## RESULTS AND DISCUSSION

For an easier understanding of the effect of a certain pretreatment procedure it is useful to classify the pretreated platinum surfaces. Taking into account the data from literature as well as the earlier attempts of classification, [29,45,59,60,73] we shall consider that from the point of view of the chemical composition the state of the platinum electrode is determined by the presence or the absence on the surface of an oxide film and/or of a finely divided platinum. Oxide or finely divided platinum will be mentioned regardless the actual state of these layers (true oxide, chemisorbed oxygen, Pt-O alloy, respectively broken up layer of the Pt surface produced by lattice expansions or contractions during the pretreatment [3]).

Combining these possibilities, we shall distinguish four kinds of surfaces which will be further considered (Table 1).

The electrochemical behaviour of the electrodes also depend on the physical state of these layers as well as on the nature of the adsorbed substances. First of all an attempt has been made to correlate the surfaces obtained with different procedures and termed in different

---

[73] F. C. ANSON and F. A. SCHULTZ, *Analyt. Chem.*, **35**, 1114 (1963).

ways in the literature (see Table 1). Thus the so-called freshly reduced, active or aged reduced[60] electrodes will be considered as reduced ones, the half reduced[59] as mixed ones and the Pt-O alloy electrode[4] as oxidized electrode and so on. At the same time the use of such terms as : clean, untreated electrode and so on will be avoided.

*Table 1*

**Classification of Treated Electrodes**

| If present on the surface | | Denomination of the corresponding electrode surface | Symbol |
|---|---|---|---|
| Finely divided Pt | Pt (O) | | |
| – | – | bare | Pt |
| + | – | reduced | Pt/Pt |
| – | + | oxidized | Pt(O)/Pt |
| + | + | mixed | Pt, Pt(O)/Pt |

The cathodic chronopotentiograms of a platinum electrode, initially free of oxide, are presented in figure 1.

Curve 1 of figure 1 is a characteristic cathodic chronopotentiogram for a bare electrode. The rest potential decays till the electrode becomes poised by the discharge of $H^+$ ions. No other electrochemical processes take place. The same bare electrode but polarized at 0.0 volts (*vs.* S.C.E.) for 10 minutes gives a similar cathodic chronopotentiogram except the smaller rest potential exhibited. The lowering of the rest potential

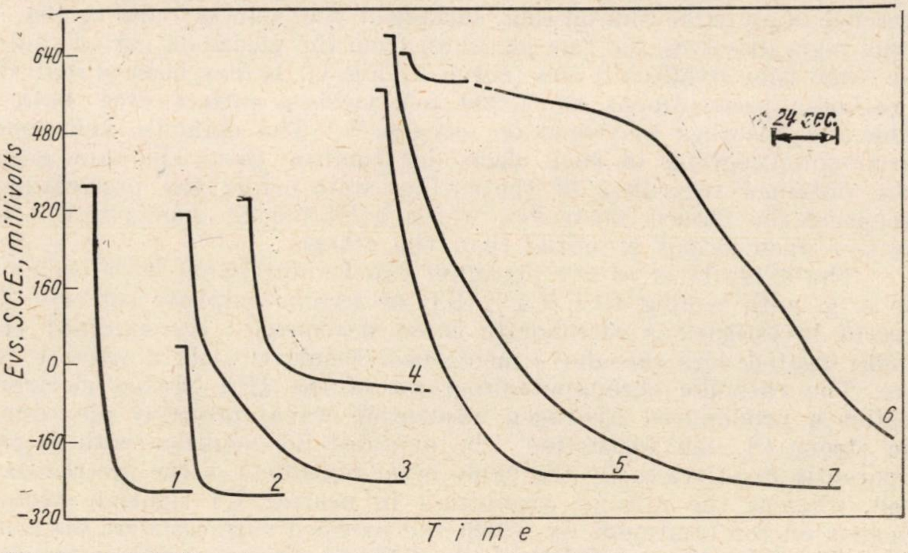


Fig. 1. — Cathodic chronopotentiograms of non-oxidized platinum electrodes in 1 N $H_2SO_4$.

*1*, bare; *2*, bare, kept at 0.0 volts (*vs.* S.C.E.) for 10 minutes; *3*, reduced; *4*, reduced and allowed to stand in air for 15 minutes; *5*, reduced and dipped for a second in conc. $HNO_3$; *6*, reduced and dipped for 90 seconds in conc. $HNO_3$; *7*, reduced and treated with aqua regia. $i = 25 \mu A$.

is most likely due to the traces of $H_2$ diffused in platinum during the electrochemical pretreatment. Bubbling pure $H_2$ gas, the open circuit potential falls to the value of the lower plateau of the chronopotentiogram but when the solution is swept with inert gas, this rest potential rises again to its initial value. Curve 3 of figure 1 is characteristic of reduced electrodes obtained by cathodization at 0.0 volts (*vs.* S.C.E.) of the previously oxidized electrodes. The wave at approx. 0.0 volts observed by several authors, is attributed to the formation of adsorbed hydrogen on the electrode surface[49,60] and its appearance seems to be conditioned by the presence on the surface of finely divided platinum.

In order to investigate the effect of the air, the reduced electrodes were exposed bubbling the air through the solution for 15 minutes.The cathodic chronopotentiogram taken (curve 4, Fig. 1) showed no oxide-film formation ($\tau = 0$). After an exposure to the air for 12 hours, the rest potential rised to 500 mV but neither in this case the cathodic chronopotentiograms showed the presence of any oxide on the surface. Thus the present authors were unable to detect any oxidation effect of the air on the platinum. Nevertheless pure oxygen seems to interact with platinum, an exposure in pure oxygen atmosphere was found necessary to realize a reversible oxygen electrode.[3, 74, 75]

The conc. $HNO_3$ oxidizes the initially reduced electrodes, their rest potential increases and the cathodic chronopotentiograms show the presence of an oxide film on their surface ($\tau > 0$, curves 5 and 6, Fig. 1). Aqua regia dissolves the fine platinum from the electrode surface but at the same time oxidizes it too (curve 7, Fig. 1). It has been stated that a cathodic pretreatment at + 200 mV yields a surface free both of oxide and adsorbed hydrogen or oxygen.[40, 76] The cathodic and anodic chronopotentiograms of such electrodes confirm this. The same graphs were obtained regardless of the surface state before the pretreatment, excepting the flamed electrodes, which exhibited at anodization a less positive open circuit potential than the others.

The oxide layer of the platinum can be eliminated with chemicals too e. g. with boiling HCl,[45] 1% KI, or ferrous sulphate solution. The present investigations corroborate these statements : the oxidized electrodes treated with the above mentioned chemicals yield a reduced surface. The cathodic chronopotentiograms of the HCl treated electrodes exhibit a pronounced hydrogen adsorption wave, probably also due to the strong $Cl^-$ ion adsorption. The acidified KI solution (with $H_2SO_4$) apparently dissolves easily the oxide layer regardless of the pretreatment used, whereas the rate of dissolution in neutral KI solution strongly depends on the treatment by which the oxidized surfaces were obtained. The oxide wave disappeared from the cathodic chronopotentiograms after a short treating with KI of heated electrodes or of those treated with aqua regia, while there were necessary for the same purpose 15 minutes for the electrodes treated with conc. $HNO_3$ and even more for those treated with $KMnO_4$ or chromic acid. It was also observed that the time of treating with KI necessary to cause the disappearance of the reduction

---

[74] W. VISSHER and M. A. V. DEVANATHAN, *J. Electroanalyt. Chem* , **8**, 127 (1964).

[75] N. WATANABE and M. A. V. DEVANATHAN, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 615 (1964).

[76] K. H. POOL, J. G. SMITH and A. L. CRITTENDEN, *Analyt. Chem.*, **38**, 1242 (1966).

wave of the oxidized electrode was the longer, the higher the rest potential of the electrode after the oxidative pretreatment, that is the oxygen coverage of the electrode was greater.

Oxidized electrodes have been prepared by different pretreatments : anodically, chemically and/or by heating the platinum. The cathodic chronopotentiograms of anodically oxidized electrodes show characteristic reduction waves of the oxide film (Fig. 2).

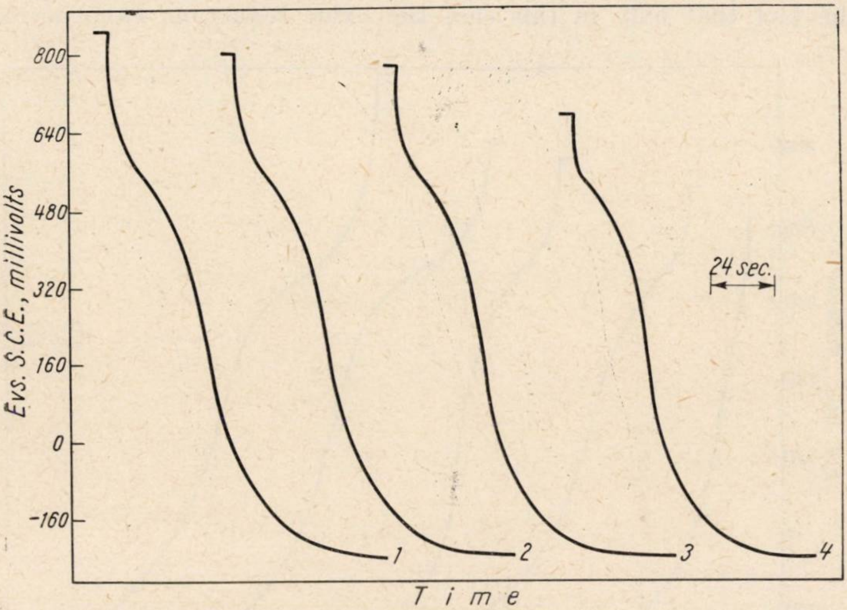


Fig. 2. — Cathodic chronopotentiograms of anodically oxidized electrodes at 1.200 mV in 1 N $H_2SO_4$.

1, immediately after the pretreatment; 2, after 3 minutes; 3, after 10 minutes; 4, after bubbling air or methane for 15 minutes; $i = 50$ μA.

A part of the oxide film decomposes on standing or bubbling an inert gas. Accordingly, the rest potentials and the $\tau$ values decrease with time from curve 1 to 4 as follows : 840 mV, 800 mV, 770 mV, 675 mV and 34.8 sec, 30.96 sec, 28.08 sec, 25.56 sec, respectively. In accordance with earlier statements it has also been observed that the oxide film was greater ( $\tau$ increased) and the corresponding rest potentials were more positive if the potential of the anodic pretreatment was higher and its duration longer.

Cathodic chronopotentiograms of chemically oxidized electrodes are presented in figure 3. The electrodes were soaked in the respective solutions for 2 minutes then washed for two minutes in flowing distilled water.

Different pretreatments yield differently oxidized surfaces. The oxide reduction wave generally increases with the duration of the pretreatment (except aqua regia) and decreases with the time of subsequent washing of the electrode. The rest potentials of the electrodes seem to show parallelism with the degree of their oxidation state.[77] In all cases the reproducibility in quantitative aspect was poor. The less oxidized electrode was obtained with aqua regia treatment due to the oxide film solving property of its HCl content. This is also confirmed by the fact that only in this case the oxide reduction wave decreased with the increase in treatment duration, and the surface obtained was susceptible to further oxidation (see Fig. 7, curve 4). The differently oxidized electrodes behave also differently when used as working electrodes in voltammetry or as indicator electrodes in titrations. The results of such investigations will be soon published.

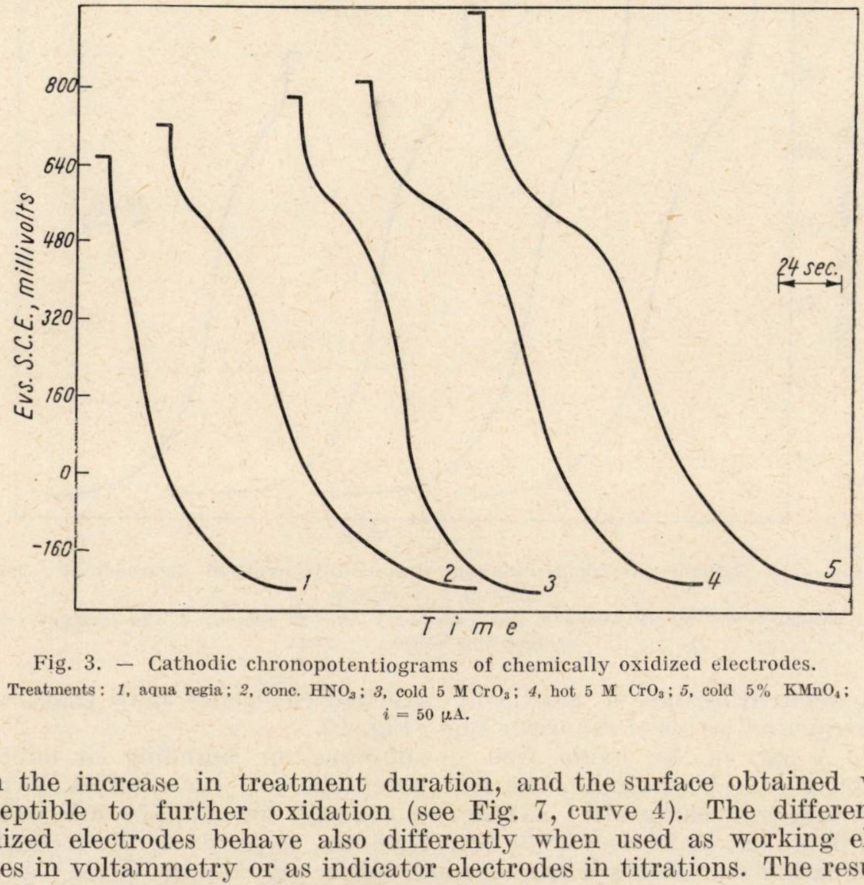


Fig. 3. — Cathodic chronopotentiograms of chemically oxidized electrodes. Treatments: *1*, aqua regia; *2*, conc. $HNO_3$; *3*, cold 5 M $CrO_3$; *4*, hot 5 M $CrO_3$; *5*, cold 5% $KMnO_4$; $i = 50\ \mu A$.

It is a well known fact, that deactivated platinum electrodes can be reactivated by heating in a gas flame. There are only few indications about the nature of the surfaces obtained.[78-80] For this reason the so-called heated, ignited or flamed electrodes were also investigated. The electrodes were subjected to different pretreatments then there were heated for approx. 30 seconds in a colourless Teclu flame supplied with a methane gas. The cathodic chronopotentiograms of the surfaces obtained are given in figure 4. In order to reveal the effect of heating the cathodic chronopotentiograms of the corresponding pretreated surfaces prior to heating are also reproduced.

---

[77] J. P. Hoare, *Nature*, **211**, 703 (1966).

[78] T. V. Kalish and R. Kh. Burshtein, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **88**, 863 (1953).

[79] N. A. Balachova, *Electrochim. Acta*, **7**, 559 (1962).

[80] A. Kozawa, *Denki-Kagaku*, **31**, 183 (1963); Ref.: *J. Electrochem. Soc. Japan*, **31**, 71 (1963).

On heating the previously oxidized electrode loses a part of the oxide film, the bare electrode and the reduced one become oxidized.

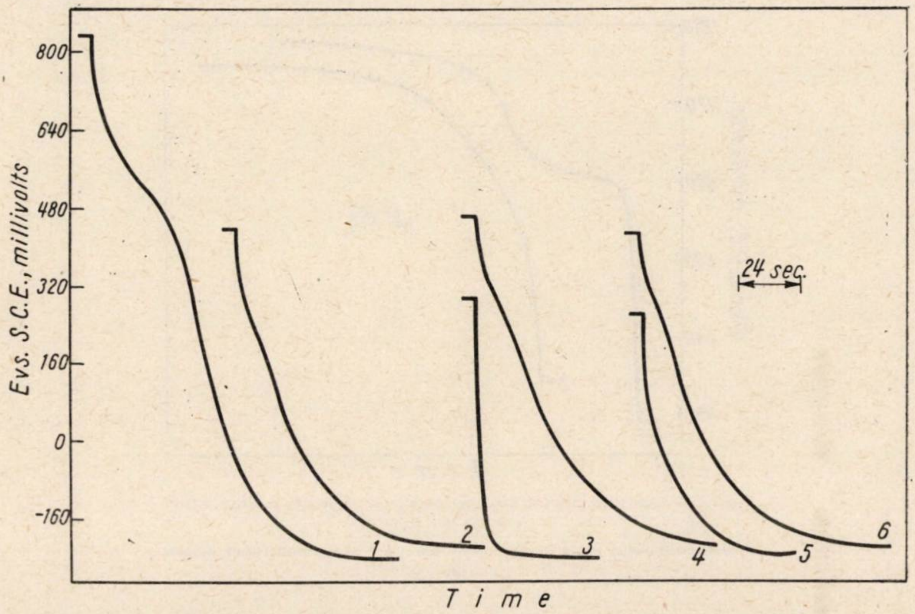


Fig. 4. — Effect of heating on pretreated electrodes.
Cathodic chronopotentiograms of: *1*, oxidized; *3*, bare; *5*, reduced electrodes before heating; *2*, *4*, and *6*, the same after heating. $i = 25\,\mu A$ (curves 2 – 6), respectively $i = 50\,\mu A$ (curve 1).

One can recognize the identity of curves (2) (4) and (6) (fig. 4) denoting that after ignition the electrodes apparently acquired the same surface state regardless of the previous treatment. The heated electrodes are partially oxidized and can be considered as mixed ones (see Table 1). They showed constant and reproducible open circuit potentials and pronounced electrochemical activity most likely due to the simultaneous presence on their surface of both oxidized and reduced sites.

In contrast with their uniform cathodic behaviour the heated electrodes gave different anodic chronopotentiograms depending on their surface state prior to heating (Fig. 5).

Both curves indicate that the heated electrodes are partially oxidized ones, susceptible to further oxidation as well as to reduction (Fig. 4). The striking difference between the two anodic chronopotentiograms

(Fig. 5) reveals the differences between their surface state before ignition which in this way can be ascertained. It is also remarked that for an accurate characterization of an electrode even earlier surface states must be known before applying a given treatment. The electrochemical behaviour of the electrodes fully confirms this statement as well as the chronopotentiograms in figure 6.

The transition times are approx. the same but the rest potential on curve (2) is lower than on curve (1) and the hydrogen adsorption wave also appears more pronounced, indicating that on the formerly heated electrode more finely divided platinum layer has formed probably because the initial oxide layer was more finely divided. All the cathodic chronopotentiograms indicate that repeating a certain pretreatment procedure in exactly the same way, one gets identical surfaces.

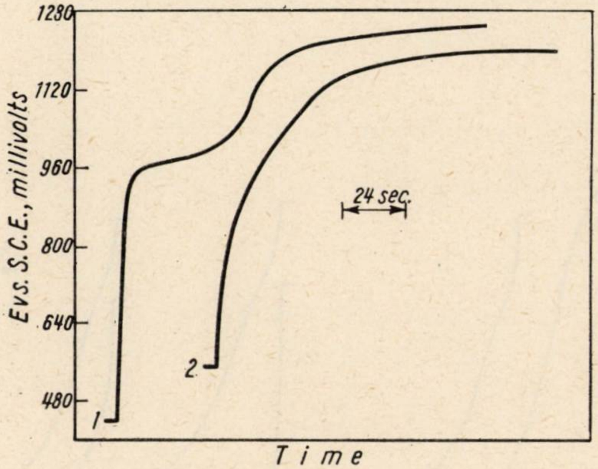


Fig. 5.—Anodic chronopotentiograms of heated electrodes in 1 N $H_2SO_4$.
1, bare or reduced before heating ($i$ = 100 μA); 2, oxidized before heating ($i$ = 50 μA).

The anodic chronopotentiograms are expected to indicate the oxidation of the electrode if this takes place, and to give further valuable information aboutits surface state. The anodic chronopotentiograms of oxidized electrodes of course did not show any further oxidation (curve 1, Fig. 7). The high rest potentials observed indicate the high oxygen coverage of the electrodes. The reduced electrodes give anodic chronopotentiograms with oxidation waves characteristic of the actual surface state of the electrode (Fig. 7).

A bare electrode exhibits a net oxidation wave in 0.01 — 1 N $H_2SO_4$ at 1.060—1.080 mV (*vs.* S.C.E.) (curve 2). The chronopotentiogram according to the preparation of the electrode corresponds to a bare surface but covered with adsorbed iodide ions.[58] In 10 N $H_2SO_4$ the net wave does not appear, the potential rises slowly similar to curve 4, figure 7. The curve 2 is characteristic of the anodic behaviour of a bare electrode. The reduced electrode (curve 3) and the partially oxi-

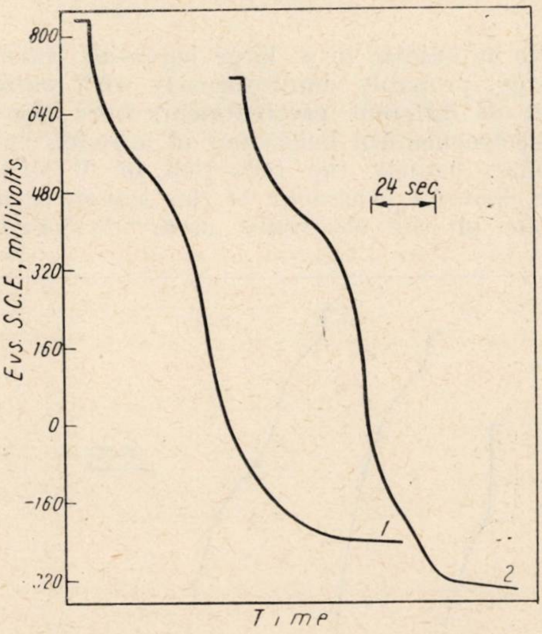


Fig. 6. — Effect of the last but one surface state. Cathodic chronopotentiograms of anodically oxidized platinum electrodes.

Before oxidation : *1*, bare or reduced ; *2*, heated ; $i = 50\ \mu A$.

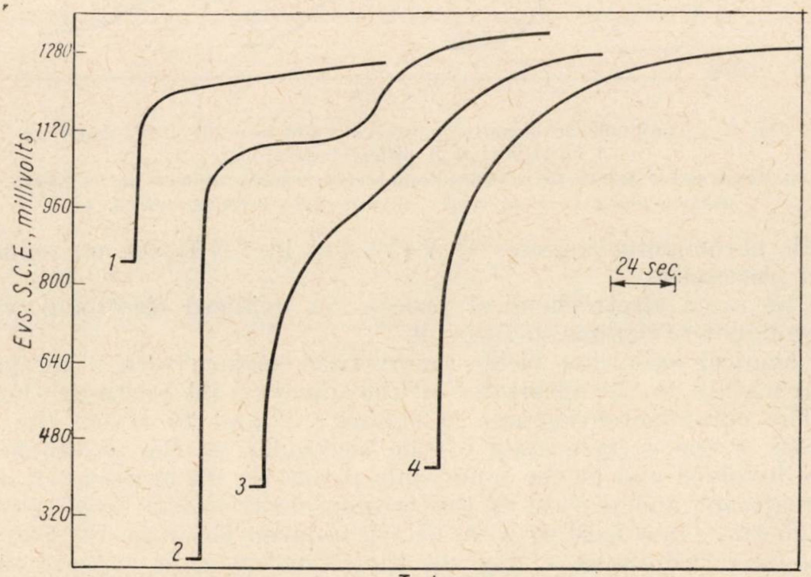


Fig. 7. — Anodic chronopotentiograms of pretreated platinum electrodes.

*1*, oxidized ; *2*, bare ; *3*, reduced ; *4*, partially oxidized (soaked in aqua regia). $i = 50\ \mu A$ (curves 1, 3), respectively $i = 100\ \mu A$ (curves 2, 4).

dized one (curve 4) oxidize in a large potential interval without any characteristic step, probably simultaneously with water.

The effect of different pretreatments were also investigated by studying the electrochemical behaviour of a redox system on the respective electrodes, namely the reduction of V (V) ions. It is known that the electrochemical behaviour of this system strongly depends on the surface state of the electrodes used.[42,45,81] Figure 8 shows the cathodic chronopotentiograms of V (V) ions in 1 N $H_2SO_4$ on reduced or ignited electrodes.

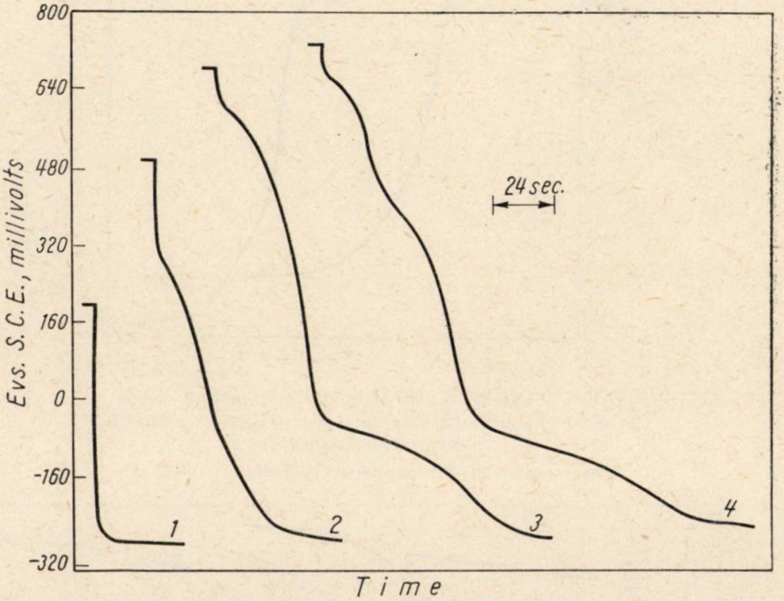


Fig. 8. — Cathodic chronopotentiograms of V (V) ions ($5 \times 10^{-4}$ molar in 1 N $H_2SO_4$) with different electrodes.

*1*, bare or reduced with Fe (II); *2*, electrolytically reduced; *3*, heated, previously bare; *4*, heated, previously reduced. $i = 50\ \mu A$ (curves 1, 2), respectively $i = 100\ \mu A$ (curves 3, 4).

The same electrochemical process on oxidized electrodes yielded the chronopotentiograms in figure 9.

Chemical oxidation yields an oxidized surface with other properties due mainly to the adsorption of the anions on the electrode (Fig. 10).

The chronopotentiograms in figures 8, 9 and 10 reveal the great influence of the surface state of the electrodes on the electrochemical process involved and at the same time pleads for the necessity of a suitable treatment and control of the treated electrodes in solid electrode voltammetry. On a bare or with Fe (II) reduced electrode the V (V) does not reduce at all (curve 1, Fig. 8), the reduction wave appears only on cathodically reduced electrodes (curve 2, Fig. 8), more pronounced on ignited ones (curves 3 and 4, Fig. 8). The wave on curve 1, figure 9 is most likely due to the reduction of the oxide film itself. Heating the electrode prior to oxidation the shape of the wave changes essentially

---

[81] D. G. DAVIS and J. GANCHOFF, *J. Electroanalyt. Chem.*, 1, 248 (1959/60).

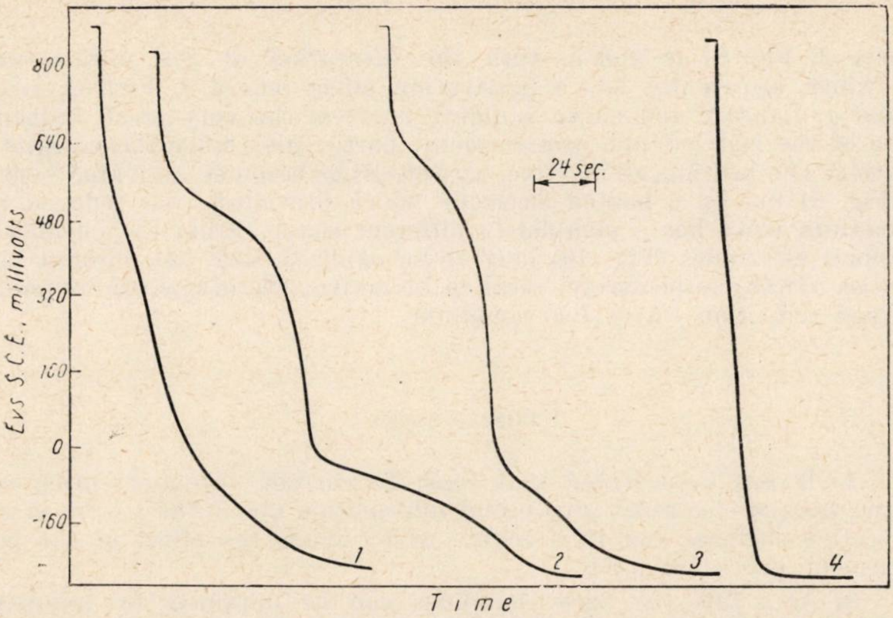


Fig. 9. — Cathodic chronopotentiograms of V (V) ions ($5.10^{-4}$ molar in 1 N $H_2SO_4$) with anodized electrodes.

*1*, prior to anodization bare or reduced; *2*, prior anodization heated; *3*, identical with *2*, but in 10 N $H_2SO_4$; *4*, identical with *2*, but after bubbling purified air for 15 minutes; $i$ = 100 μA.

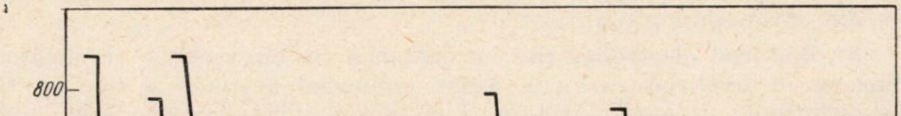


Fig. 10. — Cathodic chronopotentiograms of V (V) ions ($5\times 10^{-4}$ molar in 1 N $H_2SO_4$) with chemically oxidized electrodes.

*1*, $KMnO_4$; *2*, cold chromic acid; *3*, hot chromic acid; *4*, conc. $HNO_3$; *5*. aqua regia; $i$ = 100 μA.

(curve 2, Fig. 9) as well as with the saturation of the surface with air which apparently has a passivation effect (curve 3, Fig. 9). Curves 3 and 4, figure 8 and curve 2, figure 9 reveal the very great influence even of the last but one pretreatment, particularly when this consists of heating. On heating, an inactive, bare electrode becomes activated (curve 3, Fig. 8) but on a heated electrode which previously was reduced the vanadium wave has a completely different shape. From the chemically oxidized electrodes (Fig. 10) only those oxidized with hot chromic acid and cc. $HNO_3$, respectively, seem to be active, the others exhibit poorly defined reduction waves for vanadium.

## CONCLUSIONS

1) It has been stated that constant current chronopotentiograms of the treated electrodes give useful information about the nature of the respective surfaces and thus enable us to follow the effect of the pretreatment procedure used.

2) As a rule the bare electrodes can be obtained by removing first the possible finely divided platinum deposit, by soaking the platinum with aqua regia then eliminating the oxide layer formed with KI or HCl. One gets surfaces free of both fine platinum deposit or oxide film, but the strong adsorption of $I^-$ or $Cl^-$ ions respectively must be taken into account. These electrodes have characteristic anodic and cathodic chronopotentiograms.

3) Reduced electrodes can be obtained by electrolytic or chemical reduction of oxidized surfaces. Their enhanced activity is due to the sites with finely divided platinum. They also exhibit characteristic anodic and cathodic chronopotentiograms.

4) Oxidized surfaces were obtained by anodization or by chemical treatment with aqua regia, nitric acid, chromic acid, and/or potassium permanganate. The cathodic chronopotentiograms of the oxidized electrodes exhibit reduction waves characteristic of the oxidizing agent used. This may be attributed to the strong ion exchanger behaviour [48] of the freshly oxidized surface. The phenomenon needs further investigation.

5) Aqua regia as well as the concentrated nitric acid are strongly oxidizing agents but the HCl content of aqua regia has a solving effect on the oxide film formed, yielding thus a less oxidized surface than conc. $HNO_3$ with particular catalytic properties due to the $Cl^-$ ion adsorption too.

6) Mixed surfaces were obtained by partial oxidation or reduction of reduced or oxidized electrodes respectively, but mainly by heating the electrodes in a methane gas flame. Their special activity observed is due to the simultaneous presence on their surfaces of both oxidized and reduced sites. These surfaces can be also identified chronopotentiometrically.

7) Some pretreatments have a long standing effect, mainly the heating of the electrode. Therefore in some instances the chemical and catalytic properties of the surfaces are determined not only by the last

treatment applied but also by the last but one treatment (memory effect).

8) Even the qualitative aspects of the cathodic chronopotentiograms of the vanadium (V) ions taken with differently pretreated electrodes give considerable evidence for the necessity of suitable pretreatment procedures with exact known effect as well as for reliable methods for the characterization of the surfaces obtained. Chronopotentiometry has proved to be able to furnish a great deal of information.

A further work is in progress concerning the characterization of treated platinum surfaces by means of other techniques as well as the analytical applications of the conclusions obtained.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 755–757 (1968)

# LE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DE L'ION PHOSPHATE SOUS FORME DE PHOSPHATE DE ZIRCONYLE

D. MACAROVICI et LUCIA BELDEAN

Institut de chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 8 juin 1967*

On a mis au point une nouvelle méthode pour le dosage gravimétrique de l'ion phosphate sous forme de phosphate de zirconyle, respectivement pyrophosphate de zirconyle. La précipitation a lieu en milieu fortement acide, en présence d'azotate d'ammonium, par un grand excès de chlorure de zirconyle. La majorité des ions métalliques ne sont pas gênants. La durée et la précision sont comparables à celles données par la méthode classique de dosage sous forme de phosphate d'ammonium et de magnésium.

Le but de ce travail est de mettre au point une méthode de séparation et de dosage de l'ion phosphate, en milieu fortement acide et en présence d'un grand nombre d'ions métalliques.

Etant donné que le phosphate de zirconium est insoluble en solutions fortement acides, on a cherché de l'utiliser dans ce but.

Dans la littérature il y a un nombre assez grand de méthodes pour le dosage du zirconium comme phosphate de zirconium, respectivement comme pyrophosphate de zirconium ou zirconyle.

Seulement quelques travaux portent sur le dosage de l'ion phosphate avec l'ion de zirconium ou zirconyle.

Ainsi, il y a la méthode de séparation qualitative de Cole et Wilson,[1] où l'ion phosphate est précipité sous forme de phosphate de zirconium dans une solution approximativement normale d'acide chlorhydrique, en présence de chlorure d'ammonium.

Stumper et Mettelock [2,3] ont donné la seule méthode quantitative de dosage du phosphate comme phosphate de zirconyle.

Dans une solution chlorhydrique l'ion phosphate est précipité par une solution de chlorure de zirconyle 10%. La solution avec le précipité est évaporée à sec et le résidu séché à 130°, pendant une heure au moins. Le résidu est repris avec 50 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1{,}07$). Le précipité est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique dilué (1 : 10), calciné à 1050°, pendant une heure et pesé. La méthode est laborieuse et de longue durée.

---

[1] D. J. Cole et D. W. Wilson, *Analyst*, **79**, 174 (1954).

[2] R. Stumper et P. Mettelock, *Compt. rend.*, **224**, 122 (1947).

[3] R. Stumper et P. Mettelock, *Bull. Soc. chim. France*, **1947**, 674.

On s'est proposé de trouver une méthode plus rapide et avec des résultats pouvant être comparés aux résultats obtenus par la méthode classique de dosage sous forme de phosphate d'ammonium et de magnésium, en présence du complexon III, méthode mise au point par Saint-Chamant et Vigier.[4]

## PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSIONS

Une série d'épreuves préliminaires ont montré qu'on doit tenir compte des conditions suivantes :

a) la précipitation doit être faite dans un milieu fortement acide (3 à 6 normal) ;

b) l'utilisation de l'acide sulfurique conduit à la formation d'un précipité de sulfophosphate de zirconyle avec une composition variable qui se décompose à la calcination. Ce phénomène a été observé aussi par Stumper et Mettelock[5] ;

c) le précipité formé étant un gel coloïdal, la présence d'un électrolyte de coagulation est nécessaire ;

d) le lavage du précipité doit être fait avec une solution neutre contenant l'électrolyte de coagulation. L'eau produit la peptisation partielle du gel.

En vertu de ces considérations la méthode préconisée est la suivante :

*Réactifs* : *1*, Solution de chlorure 0,1 M ou d'azotate de zirconyle ; *2*, Solution d'azotate d'ammonium concentré (100 g/200 ml) ; *3*, Solution d'azotate d'ammonium 5 % pour le lavage ; *4*, Acide azotique concentré.

*Mode de travail.* La solution à analyser doit contenir environ 0,1 g de phosphate ($PO_4^{3-}$) en 25 ml. A cette solution on ajoute 15 ml d'azotate d'ammonium concentré et 30 ml d'acide azotique concentré.

On porte à l'ébullition et on précipite par 30 ml de chlorure ou d'azotate de zirconyle 0,1 M ajouté d'un trait.

Les proportions sont calculées de manière que la concentration finale de la solution soit de 6 n, par rapport à l'acide azotique et de 7—8 %, par rapport à l'azotate d'ammonium.

On fait encore bouillir la solution avec le précipité pendant 5—10 minutes et on laisse refroidir pendant 2 heures. Le précipité est filtré par un filtre à pores moyens, en lavant 4—5 fois avec une solution d'azotate d'ammonium 5 %. On fait calciner à 1100°, pendant 20 minutes et on pèse après le refroidissement.

Les calculs ont montré que le précipité calciné est le pyrophosphate de zirconyle [$(ZrO)_2P_2O_7$] comme ont trouvé aussi Stumper et Mettelock.[2,3]

Pour vérifier l'influence des ions métalliques on a fait une série de dosages en présence des ions $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Al^{3+}$ et $Fe^{3+}$. La présence de ces ions n'a pas modifié les résultats.

De même, on a dosé l'ion phosphate d'une série de phosphates métalliques par la méthode classique[4] et aussi à l'aide de la méthode que nous avons proposée. Les résultats sont figurés au tableau 1.

---

[4] H. DE SAINT-CHAMANT et R. VIGIER, *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 180.

[5] R. STUMPER et P. METTELOCK, *Compt. rend.*, **224**, 654 (1947).

On remarque que les résultats sont pratiquement identiques.

Les deux méthodes d'analyse ont la même durée.

En conclusion, on peut affirmer que, en comparaison de la méthode de référence, la durée, le mode de travail et les résultats sont pratiquement identiques. La présence des ions susmentionnés n'empêche pas le dosage direct.

*Tableau 1*

**Analyse comparative de l'ion $PO_4^{3-}$ en divers phosphates**

| Phosphates analysés | % $P_2O_5$ calculé | % $P_2O_5$ trouvé | |
|---|---|---|---|
| | | méthode classique | méthode proposée |
| $Co_3(PO_4)_2.4H_2O$ | 32,37 | 32,87 | 32,71 |
| $Ni_3(PO_4)_2.8H_2O$ | 27,84 | 27,76 | 27,49 |
| $MnHPO_4.2H_2O$ | 38,61 | 38,23 | 38,46 |
| $ZmHPO_4$ | 43,99 | 43,24 | 43,96 |
| $NiHPO_4$ | 45,91 | 45,53 | 46,18 |
| $NiHPO_4.2H_2O$ | 37,24 | 37,50 | 37,64 |
| $HgHPO_4$ | 23,93 | 24,32 | 23,94 |
| $HgHPO_4.H_2O$ | 22,57 | 22,28 | 22,74 |
| $Hg_3(PO_4)_2$ | 17,93 | 17,44 | 17,83 |
| $CoHPO_4.2H_2O$ | 37,19 | 37,26 | 36,75 |
| $CuHPO_4.2H_2O$ | 36,31 | 36,90 | 36,55 |

En comparaison de la méthode de Stumper et de Mettelock [2,3] il est évident que la méthode proposée est plus avantageuse, surtout en ce qui concerne la durée et les opérations à exécuter.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 759–764 (1968)

# L'UTILISATION DES HÉTÉROPOLYCOMBINAISONS COMME ÉCHANGEURS D'ÉLECTRONS. III

## L'UTILISATION DU SILICOMOLYBDOVANADATE DE NITRON COMME ÉCHANGEUR D'ÉLECTRONS

RALUCA RIPAN et A. ŞUTEU

Institut de chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

*Reçu le 30 novembre 1967*

Dans le présent travail on montre que le silicomolybdovanadate de nitron se comporte comme un échangeur d'électrons. On a déterminé la capacité dynamique de réduction et d'oxydation de cet échangeur envers les ions de $Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}$ et la capacité dynamique d'oxydation exercée sur l'acide ascorbique, ainsi que la capacité dynamique de réduction exercée sur le $K_2Cr_2O_7$. On a déterminé aussi les capacités statiques d'oxydation des ions $Fe^{2+}$ et de l'acide ascorbique.

Dans deux travaux antérieurs [1-2] nous avons démontré que le phosphomolybdovanadate de quinine et le phosphomolybdovanadate de nitron se comportent en tant qu'échangeurs d'électrons. En continuant l'étude de la possibilité d'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons, dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier le silicomolybdovanadate de nitron, $[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ (nitron H)$_6$ .$H_2O$ en tant que nouvel échangeur d'électrons.

Nous avons préparé le silicomolybdovanadate de nitron à partir de l'acide silicomolybdovanadique $H_6$ $[SiMo_{10}V_2O_{40}]$, synthétisé par la méthode de Kokorine et Dimant. [3]

L'acide a été précipité par une solution aqueuse d'acétate de nitron en acide acétique et après la filtration, le précipité jaune, ainsi obtenu, a été lavé à l'eau chaude acidulée avec du $H_2SO_4$ (pH $\simeq$ 1) jusqu'il montre une réaction négative pour le nitron. Le précipité ainsi obtenu a été séché à une lampe en infrarouge, et par l'analyse on a déterminé pour les constituants un rapport correspondant à la formule donnée ci-dessus.

Pour l'analyse on a désagrégé la substance par un mélange de $H_2SO_4$ concentré et de $KNO_3$ et après la solubilisation on a déterminé le molybdène par voie gravimétrique sous forme d'oxynate, le vanadium ayant été préalablement réduit jusqu'au vanadium tétravalent et puis complexé avec de l'EDTA, afin d'empêcher sa précipitation sous forme d'oxynate. Le dosage du vanadium a été effectué colorimétriquement par la méthode de Chareton et ses collabora-

---

[1] R. Ripan et A. Şuteu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1338 (1967).

[2] R. Ripan et A. Şuteu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 179 (1968).

[3] A. H. Kokorine et P. L. Dimant, *Zhur. obshchei Khim.*, **24**, 971 (1954).

teurs,[4] l'azote ayant été déterminé d'après la méthode de Dumas, et l'eau par voie thermogravimétrique.

Pour déterminer la capacité dynamique d'échange on a utilisé la méthode des courbes d'élution.

On a déterminé au commencement la capacité dynamique d'oxydation exercée par l'échangeur (sous forme oxydée) envers d'ions de $Fe^{2+}$. A cette fin sur une colonne où l'on a introduit 2 g d'échangeur, on a passé une solution de $Fe^{2+}$ 0,1 n acidulée avec du $H_2SO_4$, au pH $\simeq$ 1. On a collecté l'éluat par fractions de 1 ml, dans lesquelles on a titré par du $KMnO_4$ 0,1 n le $Fe^{2+}$ resté inoxydé par l'échangeur, le $Fe^{2+}$ oxydé par l'échangeur étant calculé par différence.

En vertu de ces données on a tracé un diagramme dans lequel on a représenté sur l'ordonnée les valeurs $\frac{\text{mval}}{\text{g}}$ $Fe^{2+}$ ox et sur l'abscisse les ml de $Fe^{2+}$ qui ont été passés sur la colonne.

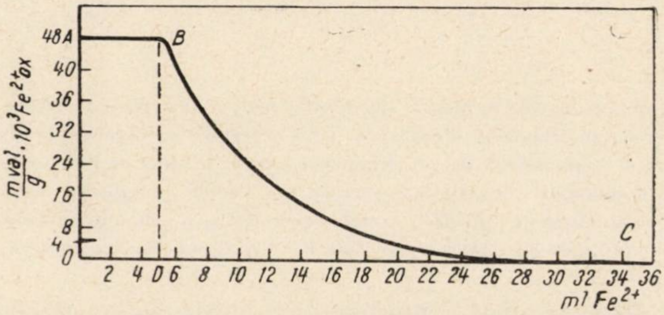


Fig. 1. — Capacité dynamique d'oxydation du silicomolybdovanadate de nitron par rapport au $Fe^{2+}$.

On a planimétré la surface ABCDOA délimitée par la courbe et par l'axe des abscisses que l'on a trouvée égale à $8{,}15 . 10^3$ $mm^2$. Le diagramme ainsi tracé montre que 1 $mm^2$ correspond à $8 . 10^{-5}$ mval $Fe^{2+}$ oxydés par 1 g d'échangeur.

Donc la capacité dynamique totale d'oxydation rapportée à 1 g d'échangeur est par conséquent égale à

$$CDT_{(\text{ox } Fe^{2+})} = 8 . 10^{-5} . 8 . 10^3 = 0{,}652 \frac{\text{mval}}{\text{g}} Fe^{2+} \text{ ox}$$

La surface ABDOA $= 3{,}71 . 10^3$ $mm^2$ est proportionnelle à la capacité dynamique d'oxydation avant le saut, donc

$$CDAS_{(\text{ox } Fe^{2+})} = 8 . 10^{-5} . 3{,}71 . 10^3 = 0{,}282 \frac{\text{mval}}{\text{g}} Fe^{2+} \text{ox}$$

Afin de déterminer la capacité statique d'oxydation du $Fe^{2+}$ on a pesé une quantité de silicomolybdovanadate de nitron que l'on a introduite dans un flacon de dosage, en y ajoutant 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 n et du $CO_2$, en fermant ensuite le flacon ; 48 heures après on a de nouveau introduit 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 n, puis 48 heures plus tard le contenu a été filtré et on a déterminé dans ce filtrat, par dosage permanganométrique, le $Fe^{2+}$ resté non oxydé par l'échangeur. Les résultats obtenus sont figurés au tableau 1.

---

[4] B. Chareton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chem. analyt.*, 47, 17 (1965)

*Tableau 1*

**Capacité statique d'oxydation du silicomolybdovanadate de nitron envers le $Fe^{2+}$**

| N° de l'épreuve | g échangeur | $\frac{\text{mval}}{\text{g échangeur}}$ $Fe^{2+}$ ox | $\frac{\text{val}}{\text{mole échangeur}}$ $Fe^{2+}$ ox | Nombre d'électrons accepté par une mole d'échangeur |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5290 | 1,13 | 3,66 | 4 |
| 2 | 0,2954 | 1,17 | 3,77 | |
| 3 | 0,2894 | 1,19 | 3,84 | |

Ces résultats démontrent que le silicomolybdovanadate de nitron se comporte en tant qu'échangeur dans le réaction d'oxydation des ions $Fe^{2+}$ acceptant quatre électrons, et que la capacité statique du silicomolybdovanadate de nitron dans cette réaction est égale environ à 1,16 $\frac{\text{mval}}{\text{g}}$ $Fe^{2+}$ ox.

On a déterminé ensuite la capacité d'oxydation de l'acide ascorbique dans les mêmes conditions dynamiques et statiques.

Pour déterminer la capacité dynamique d'oxydation de l'acide ascorbique, on a fait passer une solution d'acide ascorbique 0,1 n, acidulée avec du $H_2SO_4$, au pH $\simeq$ 1, sur la même colonne remplie avec 2 g d'échangeur sous forme oxydée et on a titré avec du $KBrO_3$ l'acide ascorbique resté inoxydé par l'échangeur.

L'acide ascorbique oxydé par l'échangeur a été calculé par différence.

La courbe d'élution obtenue à l'aide de ces données est représentée sur la figure 2.

La surface ABCDOA = 8,19 .$10^3$ $mm^2$.

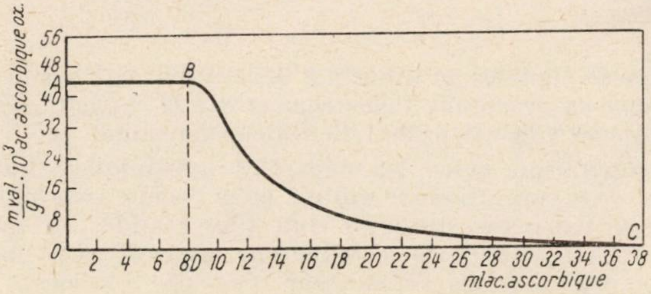


Fig. 2. — Capacité dynamique d'oxydation du silicomolybdovanadate de nitron, par rapport à l'acide ascorbique.

Le diagramme indique que 1 $mm^2 = 4.10^{-5}$ mval d'acide ascorbique oxydé par 1 g d'échangeur, donc

$$CDT_{(\text{ox ac ascorbique})} = 4.10^{-5}.7{,}28.10^3 = 0{,}691 \text{ mval ac ascorbique ox}$$

La surface ABCDOA = 4,31 .$10^3$ $mm^2$.

$$CDAS_{(\text{ox ac ascorbique})} = 8.10^{-5}.4{,}31.10^3 = 0{,}344 \text{ mval ac ascorbique ox}$$

La comparaison entre les capacités dynamiques d'oxydation obtenues à l'oxydation d'acide ascorbique et la capacité obtenue dans le cas du Fe $^{2+}$ démontre l'existence d'une différence appréciable seulement entre les CDAS, la valeur correspondant à l'oxydation de l'acide ascorbique étant la plus grande. Pour expliquer cette différence nous admettons que l'acide ascorbique qui est un réducteur plus fort réduit l'échangeur plus vite. Pour vérifier si l'échangeur fonctionne réversiblement, après la détermination de la capacité dynamique d'oxydation d'acide ascorbique on a oxydé de nouveau l'échangeur réduit auparavant, à l'aide de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n, l'excès de celui-ci étant éliminé par lavage à l'eau acidulée, par du $H_2SO_4$, au pH $\simeq$ 1.

Après, on a déterminé de nouveau la capacité dynamique d'échange envers l'acide ascorbique en constatant que les résultats concordent. Les valeurs obtenues par cinq déterminations effectuées dans les mêmes conditions démontrent que l'échangeur se comporte réversiblement.

On a déterminé aussi la capacité statique d'oxydation de l'acide ascorbique par le même procédé que celui utilisé pour déterminer la capacité statique d'oxydation du Fe $^{2+}$.

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2.

*Tableau 2*

**Capacité statique d'oxydation du silicomolybdovanadate de nitron envers l'acide ascorbique**

| N° de l'épreuve | g échangeur | $\frac{\text{mval}}{\text{g échangeur}}$ ac ascorbique ox | $\frac{\text{val}}{\text{mole échangeur}}$ ac ascorbique ox | Nombre d'électrons accepté par une mole d'échangeur |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5211 | 1,154 | 3,72 | 4 |
| 2 | 0,6518 | 1,23 | 3,98 | |
| 3 | 0,5338 | 1,19 | 3,84 | |

Les valeurs figurées au tableau 2 démontrent également que l'échangeur fonctionne en acceptant 4 électrons et que la capacité statique d'oxydation correspond à la valeur de 1,19 (valeur moyenne).

La comparaison entre les capacités dynamiques d'oxydation et les capacités statiques a montré autant pour l'acide ascorbique, que pour le $Fe^{2+}$, que les capacités statiques sont plus grandes, ce qui s'explique par ce que l'échangeur oxyde le réducteur respectif avec une vitesse réduite, raison pour laquelle l'échangeur n'est pas totalement réduit dans les conditions dynamiques.

On a déterminé ensuite la capacité dynamique de réduction du silicomolybdovanadate de nitron (sous forme réduite), dans la réaction de réduction du $Fe^{3+}$.

A cette fin, on a passé par l'échangeur réduit avec de l'acide ascorbique une solution de $Fe^{3+}$, en titrant dans l'éluat le $Fe^{2+}$ résulté.

La courbe d'élution est réprésentée sur la figure 3.

La surface ABCDOA $= 6{,}74 \,.10^3$ mm$^2$.

Le diagramme indique que 1 mm$^2$ $= 4 \,.10^{-5}$ mval $Fe^{3+}$ réd par 1 g d'échangeur donc

$$CDT_{(réd\ Fe^{3+})} = 4.10^{-5}.6,74.10^3 = 0,269 \text{ mval } Fe^{3+} \text{ réd}$$

La surface ABDOA = $3,24.10^3$ mm$^2$.

$$CDAS_{(réd\ Fe^{3+})} = 4.10^{-5}.3,24.10^3 = 0,129 \text{ mval } Fe^{3+} \text{ réd}$$

En examinant $CDT_{(réd\ Fe^{2+})} = 2,269$ mval $Fe^{3+}$ réd, en comparaison de $CDT_{(ox\ ac\ ascorbique)} = 0,655$ mval ac ascorbique ox, on constate que la capacité dynamique de la réduction du $Fe^{3+}$ est plus réduite comparée à la capacité dynamique d'oxydation de l'acide ascorbique. Cette différence s'explique par l'oxydation de l'échangeur sous l'action de l'oxygène contenu dans l'eau du lavage effectué afin d'éliminer l'excès d'acide ascorbique.

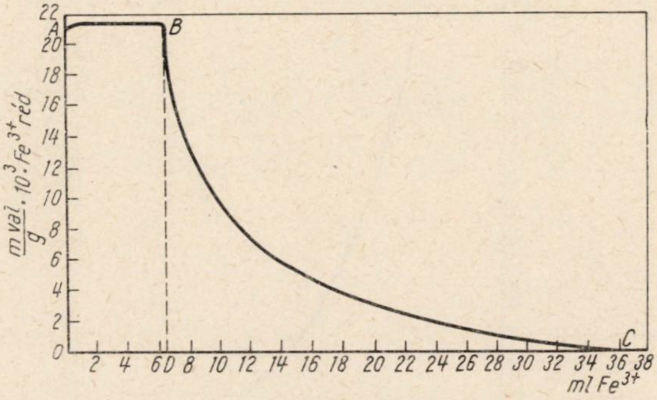


Fig. 3. — Capacité dynamique de réduction du silicomolybdovanadate de nitron (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique), par rapport au $Fe^{3+}$.

Ensuite on a déterminé par le même procédé la capacité dynamique de réduction du silicomolybdovanadate de nitron (sous forme réduite), dans la réaction de réduction du $K_2Cr_2O_7$.

A cette fin on a passé par l'échangeur réduit une solution de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n, dans l'éluat on a ajouté un excès de $FeSO_4$ 0,1 n et on a titré cet excès avec du $K_2Cr_2O_7$. Le $K_2Cr_2O_7$ réduit par l'échangeur a été calculé par différence.

La courbe d'élution est représentée dans la figure 4.

La surface ABCDOA = $8,25.10^3$ mm$^2$.

Le diagramme indique que 1 mm$^2$ = $4.10^{-5}$ mval $K_2Cr_2O_7$ réduit par 1 g d'échangeur

donc

$$CDT_{(réd\ K_2Cr_2O_7)} = 4.10^{-5}.8,25.10^3 = 0,330 \text{ mval } K_2Cr_2O_7 \text{ réd}$$

La surface ABDOA = $8,19.10^3$ mm$^2$.

$$CDAS_{(réd\ K_2Cr_2O_7)} = 4.10^{-5}.8,19.10^3 = 0,155 \text{ mval } K_2Cr_2O_7 \text{ réd}$$

On constate, ainsi que dans le cas précédent, que CDT$_{(\text{réd } K_2Cr_2O_7)}$ < < CDT$_{(\text{ox ac ascorbique})}$ ; ce comportement s'explique aussi par un processus d'oxydation de l'échangeur, sous l'action de l'oxygène contenu dans l'eau de lavage.

Puis on a déterminé quelque constantes physiques du silicomolybdovanadate de nitron, nécessaires pour la caractérisation physique d'un échangeur. Ainsi, pour la densité apparente on a trouvé la valeur de 0,295 g/cm$^3$.

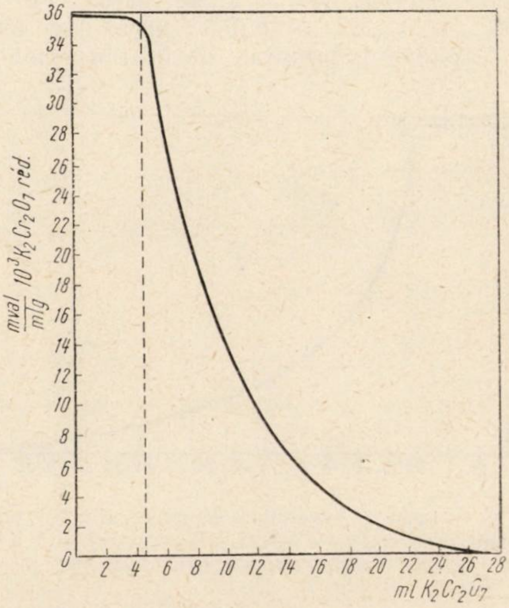


Fig. 4. — Capacité dynamique de réduction du silicomolybdovanadate de nitron (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique), par rapport au $K_2Cr_2O_7$.

Le volume interstitiel déterminé était de 2,7 ml/g. L'échangeur a été mojaré et passé par le tamis de 300 m esh/cm$^2$.

La détermination du volume de gonflement a démontré que ce phénomène n'est pas enregistré dans le cas du silicomolybdovanadate de nitron.

## CONCLUSIONS

Les données susmentionnées permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. Le silicomolybdovanadate de nitron se comporte en tant qu'échangeur d'électrons.
2. L'échange d'électrons est réversible et l'échangeur peut être régénéré après chaque opération.
3. Les capacités statiques d'oxydation rapportées à 1 mole d'échangeur ont indiqué que l'échangeur accepte 4 électrons.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 765–773 (1968)

# ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $H_2O-Nd(NO_3)_3$ и $H_2O-Sm(NO_3)_3$

А. П. ПОПОВ и К. Е. МИРОНОВ

Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск, 90, СССР

*Получена 18 декабря 1967 г.*

Построены диаграммы фазовых превращений бинарных систем вода-нитрат неодима, вода-нитрат самария. Показаны области существования шести- и пятиводных нитратов, а также низшей гидратной формы. Пентагидраты неодима и самария, в отличие от пятиводных солей лантана, церия, празеодима, плавятся конгруэнтно. Сравнением температур плавления и растворимости в ряду систем $H_2O-Ln(NO_3)_3$, (Ln—La, Ce, Pr, Nd и Sm) подтверждено существование двух изоструктурных подгрупп среди изученных типов соединений.

Для нитратов редкоземельных металлов характерно существование многочисленных гидратных форм как в стабильном, так и метастабильном состояниях и их взаимные переходы. Литературные данные по составам и свойствам гидратных форм, например, нитрата неодима, разноречивы: Фрэнд [1] показал существование двух полиморфных модификаций шестиводной соли, Брунисхольц и сотрудники [2] считают, что от 0 до 50°C нитраты цериевой группы РЗМ не образуют никаких полиморфных разностей. Для окончательного решения следовало построить диаграммы состояния бинарных систем вода-нитрат редкоземельного металла.

*Материалы и метод исследования.* Использованы окислы $Nd_2O_3$ — 99,5% и $Sm_2O_3$ — 99,5%, разность до 100% составляет примесь окислов других редкоземельных элементов. Способ получения исходных веществ, а также метод исследования описаны раньше [3]. Температуры плавления и тепловых эффектов для отдельных составов регистрировались хромель-копелевыми термопарами (простая и дифференциальная) на потенциометре ЭПП-09 [4] с ошибкой ±1,5°.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ряду систем $H_2O-Ln(NO_3)_3$, где Ln—La, Ce, Pr, была показана [3] аналогичность диаграмм, причем тетрагидрат празеодима проявляет явную тенденцию к конгруэнтному плавлению.

---

[1] J. N. Friend, *J. Chem. Soc.*, 1430 (1935).

[2] G. Brunisholz, J. P. Quincke и A. M. Kalo, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 14 (1964).

[3] К. Е. Миронов и А. П. Попов, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1373 (1966).

[4] А. В. Николаев, Ю. А. Дядин и И. И. Яковлев, *Доклады АН СССР*, **170**, 110 (1966).

*Таблица 1*

**Система $H_2O - Nd\ (No_3)_3$**

| №№ составов | вес. % безводной соли | t° ликвидуса, °C | №№ составов | вес. % безводной соли | t° ликвидуса, °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 0.0 | 14 | 66,3 | 43,9 |
| 2 | 16,1 | − 1,5 | 15 | 71,2 | 55,0* |
| 3 | 20,7 | − 2,3 | 16 | 74,4 | 60,7* |
| 4 | 32,8 | − 6,3 | 17 | 61,3 | 33,7 |
| 5 | 38,8 | −12,9 | 18 | 63,5 | 43,3 |
| 6 | 45,2 | −21,0 | 19 | 64,7 | 45,4 |
| 7 | 48,4 | −24,6 | 20 | 66,2 | 50,8 |
| 8 | 51,5 | −28,7 | 21 | 68,6 | 55,6 |
| 9 | 53,1 | −17,3 | 22 | 72,7 | 63,0 |
| 10 | 55,1 | − 3,7 | 23 | 72,6 | 63,0 |
| 11 | 56,6 | 4,3 | 24 | 76,4 | 68,9 |
| 12 | 60,2 | 22,1 | 25 | 80,9 | 85,6 |
| 13 | 64,3 | 38,9 | 26 | 84,7 | 121,8 |

*Примечание:* Из составов I–7 первично кристаллизуется лед; из 8–16 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, причем для 13–16 фаза метастабильна; из 17–24 $Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, из 25 и 26 низший гидрат $Nd(NO_3)_3$.
* изотермические определения.

*Система $H_2O$ — $Nd\ (NO_3)_3$* (табл. 1) отличается от систем с нитратами лантана, церия и празеодима. Диаграмма ликвидуса состоит из четырех ветвей, соответствующих выделению (рис. 1) кристаллов льда (AB), стабильного (BC) и метастабильного (CC [1]) шестиводного нитрата неодима, пятиводного нитрата ($CDD^1$) и ветви $D^1E$. Установить принадлежность ветви $D^1E$ к какой-либо фазе не удалось из-за кипения растворов.

Гексагидрат нитрата неодима плавится инконгруэнтно уже при 23°, что подтверждается соответствующим построением треугольника Таммана на рис. 1*. Такая низкая температура перехода шестиводной соли в пятиводную для цериевой группы нитратов РЗМ является несколько необычной. Наш вывод подтверждается наблюдениями Вендландта,[5] показавшего, что это соединение начинает терять гидратную воду при комнатной температуре. Растворимость нитрата неодима в воде при 25° подтверждается данными [6] (60,46 вес.% $Nd(NO_3)_3$) и [7] (60,28 %), а в области 0—50° данными Брунисхольца [2] (рис. 1), из которых часть хорошо совпадает с кривой растворимости шестиводного нитрата, а часть с кривой пятиводной соли. Сами авторы [2] считают, что все их данные относятся только к гексагидрату. Данные Квилла и Роби (59% при 25° [8]) и Фрэнда (в области 0—67,5° [1]) по растворимости нитрата неодима в воде отличаются от наших. Кривые растворимости по Фрэнду [1] идут почти параллельно нашим, причем излом, принятый им за $\alpha \rightleftarrows \beta$ переход модификаций $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при 22°, должен являться переходом гексагидрата в пентагидрат.

---

[*] Во избежание загромождения на диаграмме ликвидуса нанесены не все точки, также как для системы с нитратом самария.

[5] W. W. Wendlandt, *Analyt. Chim. Acta*, **15**, 435 (1956).

[6] C. James и J. E. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **35**, 754 (1913).

[7] К. Е. Миронов и Е. Д. Синицына, *Изв. Сиб. отд. АН СССР*, *№ 3, сер. хим. наук*, вып. 1, 3 (1963).

[8] L. L. Quill и R. F. Robey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2591 (1937).

Пятиводный нитрат неодима плавится конгруэнтно. Об этом свидетельствует максимум на ветви $CDD^1$. Температура плавления пентагидрата подтверждена термографически (рис. 2). Это тем более интересно, что вопрос о существовании пятиводных солей РЗМ до сих пор считался дискуссионным и при изотермическом изучении тройной системы $Nd(NO_3)_3-HNO_3-H_2O$ при 25°[7,8] и 50°[8] пятиводный нитрат не был найден. По-видимому, дело в том, что авторы[7,8] в качестве исходной соли использовали шестиводный нитрат неодима и к равновесному состоянию подходили только со стороны более низких температур. Реализовать фазу пятиводной соли можно было бы при 50° введением ее затравки, предварительно уничтожив нагреванием зародыши гексагидрата: растворимость гидратов 1:6 и 1:5 при 50° отличается на 2,9%. При 25° растворимость гидратов 1:6 и 1:5 практически одинакова (по нашим данным отличается на 0,2 %), и выявить ветвь шестиводной соли в этом случае труднее. Метод реализации метастабильных равновесий подробно рассмотрен ранее[9]. Укажем, что еще Бодман[10] подчеркивал неустойчивость пятиводного нитрата неодима при обычной температуре.

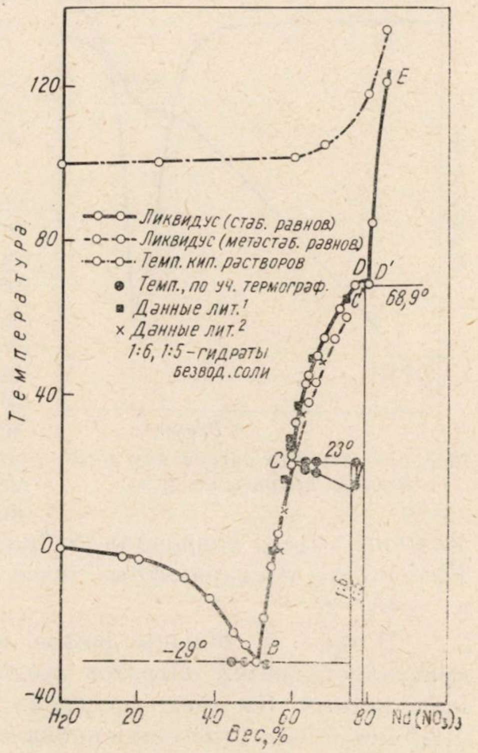


Рис. 1. — Диаграмма системы $H_2O-Nd(NO_3)_3$.

Фаза, соответствующая ветви $D^1E$, должна содержать меньше трех молекул воды. Линия предположительных температур кипения на рисунке показана штрих-пунктиром. Точки нонвариантного равновесия указаны в табл. 2.

*Система* $H_2O - Sm(NO_3)_3$ (рис. 3) напоминает систему с нитратом неодима. Цифровые значения приведены в табл. 3. Растворимость шестиводной соли подтверждается данными[2,8,11]. Шестиводный нитрат самария при температуре 48° разлагается с выделением кристаллов пятиводного нитрата и воды. Это соответствует наблюдению Вендландта [5] об устойчивости гексагидрата самария до 50°. Ветвь пятиводного нитрата самария $CDD^1$ имеет более отчетливый максимум, чем соответствующая ветвь на диаграмме нитрата неодима. Следовательно, пентагидрат самария более устойчив и менее диссоциирован в расплаве. На одной из термограмм (рис. 4) зафиксирован эффект при — 36,7°, который мы склонны отнести к проявлению метастабильной эвтектики между пентагидратом и льдом (точка $B_1$, рис. 3), что подтверждает высокую стабильность пятиводной соли [11].

---

[9] К. Е. Миронов, А. П. Попов и Л. А. Хрипин, *Ж. неорган. химии*, **2**, 2789 (1966).

[10] G. Bodman, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **31**, (1), 1237 (1898).

[11] К. Е. Миронов, Е. Д. Синицына и А. П. Попов, *Ж. неорган. химии*, **2**, 2361 (1966).

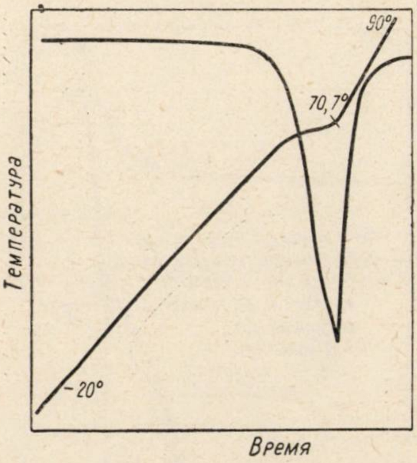


Рис. 2. — Кривая нагревания пятиводного нитрата неодима.

Нами сняты кривые нагревания составов, соответствовавших шестиводной соли при разных скоростях нагрева (рис. 4 и 5). При большей скорости удалось реализовать в закрытых пробирках точку конгруэнтного плавления шестиводной соли 71,7 ± 1,5° (рис. 5). Это в пределах ошибки определения совпадает с температурой максимума, получаемого экстраполяцией точки C ветви гексагидрата на диаграмме рис. 3. При более медленном нагревании основное развитие получил эффект плавления стабильной пятиводной соли 82,0° (рис. 4). Координаты нонвариантных точек системы $H_2O$ — $Sm(NO_3)_3$ указаны в табл. 2.

В табл. 4 собраны данные по температурам плавления высших кристаллогидратов нитратов неодима и самария. Виден большой разброс данных. Из трех последних значений для $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ данные [8] могут быть отнесены к проявлению конгруэнтного плавления шестиводной соли, а два остальных должны принадлежать пентагидрату.

*Таблица 2*

**Координаты нонвариантных точек в системах $H_2O$ – $Nd(NO_3)_3$ и $H_2O$ – $Sm(NO_3)_3$**

| Системы | | Обозначение точки на диаграмме | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | B | $B^1$ | C | $C^1$ | D | $D^1$ |
| $H_2O-Nd(NO_3)_3$ | Темпер., °C | – 29,0 | — | 23,0 | 61,0 | 69,7 | 68,9 |
| | вес. % соли | 51,8 | — | 60,3 | 75,3 | 78,6 | 79,7 |
| $H_2O-Sm(NO_3)_3$ | Темпер., °C | – 30,0 | – 36,7 | 48,0 | 72,5 | 88,8 | 86,5 |
| | вес. % соли | 52,0 | 54,3 | 66,0 | 75,7 | 78,9 | 83,7 |

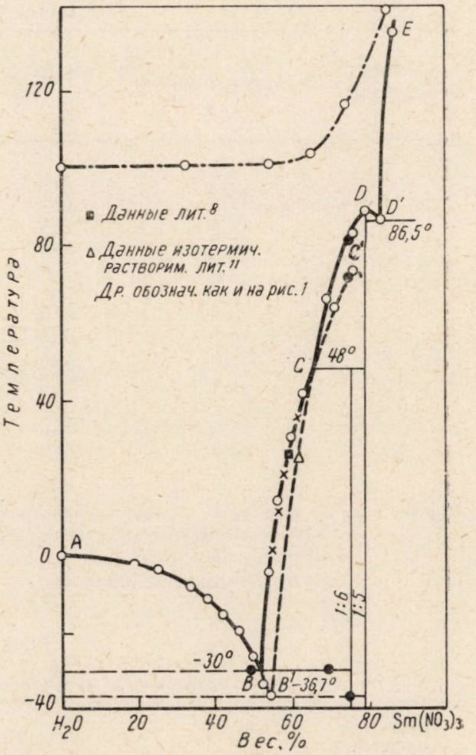


Рис. 3. — Диаграмма системы $H_2O$ —$Sm(NO_3)_3$.

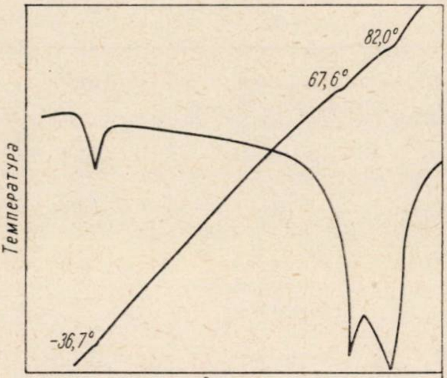


Рис. 4. — Кривая нагревания $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, скорость нагревания 3—4 град/мин.

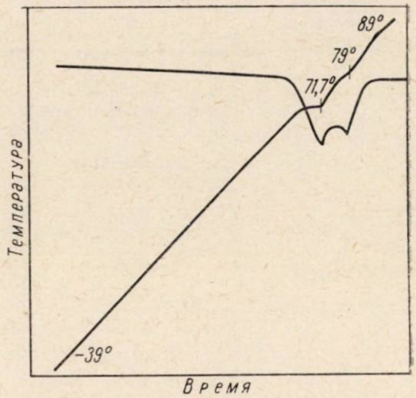


Рис. 5. — Кривая нагревания $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ скорость нагревания 10—12 град/мин.

*Таблица 3*

**Система $H_2O - Sm(NO_3)_3$**

| №№ составов | вес. % безводной соли | t° ликвидуса, °C | №№ составов | вес. % безводной соли | t° ликвидуса, °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 0,0 | 14 | 63,4 | 41,4 |
| 2 | 19,2 | −2,1 | 15 | 71,4 | 63,8 |
| 3 | 25,1 | −3,9 | 16 | 75,0 | 71,2* |
| 4 | 33,7 | − 8,5 | 17 | 76,2 | 73,0 |
| 5 | 38,0 | −11,9 | 18 | 54,4 | −36,7 |
| 6 | 42,5 | −15,9 | 19 | 67,0 | 53,8 |
| 7 | 46,5 | −20,3 | 20 | 69,1 | 65,8 |
| 8 | 49,9 | −26,5 | 21 | 73,4 | 76,9 |
| 9 | 52,9 | −33,5 | 22 | 75,8 | 83,6 |
| 10 | 51,9 | −30,0 | 23 | 76,8 | 82,8 |
| 11 | 54,1 | − 4,8 | 24 | 79,9 | 88,4 |
| 12 | 56,4 | 13,6 | 25 | 83,3 | 86,4 |
| 13 | 60,2 | 30,3 | 26 | 83,4 | 86,9 |
| | | | 27 | 86,3 | 135,0 |

*Примечание:* Из составов 1−9 кристаллизуется лед; из 10−17 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, причем 15−17 отвечают метастабильным равновесиям; из 18−25 $Sm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, причем 18 − метастабильное равновесие, из 26, 27 низший гидрат $Sm(NO_3)_3$.

* изотермическое определение.

*Таблица 4*

**Температуры плавления гидратированных нитратов неодима и самария**

| Нитрат элемента | | Неодим | Самарий | |
|---|---|---|---|---|
| Гидратная форма нитрата | температура плавления, °C | литерат. источник | температура плавления, °C | литерат. источник |
| гексагидрат | 23±0,2<br>инконгруэнтное | н.с.* | 48±0,2<br>инконгруэнтное | н.с. |
| | комнатная | лит.[5] | около 50 | лит.[5] |
| | 63,5 | лит.[8] | 68 | лит.[12] |
| | 67,5 | лит.[1] | 71,7±1,5<br>конгруэнт.<br>метастаб. | н.с. |
| | 70±1 | лит.[12] | 78−79 | лит.[14] |
| | — | — | 80 | лит.[8] |
| пентагидрадт | 70±0,2 | н.с. | 89±0,2 | н.с. |
| | 70,7±1,5 | н.с. | — | — |

* н. с. − настоящее сообщение

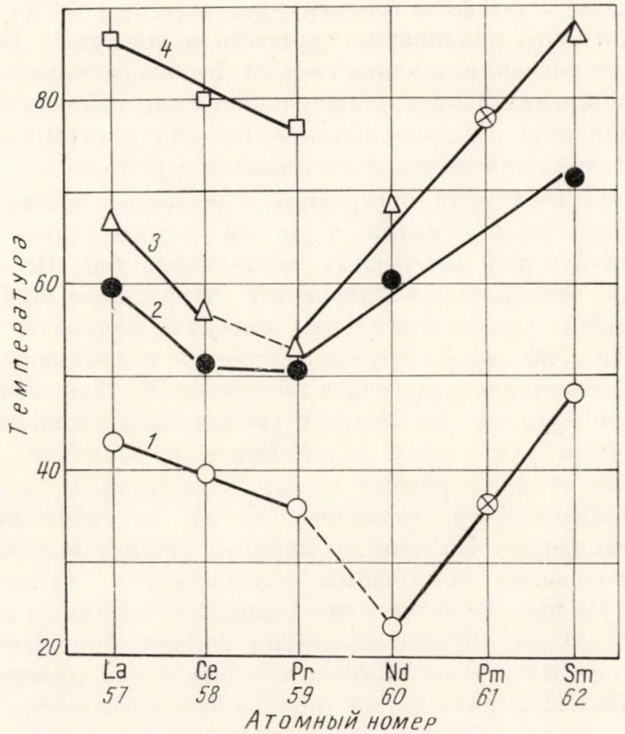


Рис. 6. — Температуры плавления высших кристаллогидратов нитратов цериевой группы в зависимости от атомного номера элемента (по данным[3] и настоящего сообщения).

1 – инконгруэнтное плавление гексагидратов; 2 – метастабильное конгруэнтное плавление гексагидратов; 3 – плавление пентагидратов (левая ветвь – инконгруэнтное, правая – конгруэнтное); 4 – инконгруэнтное плавление тетрагидратов.

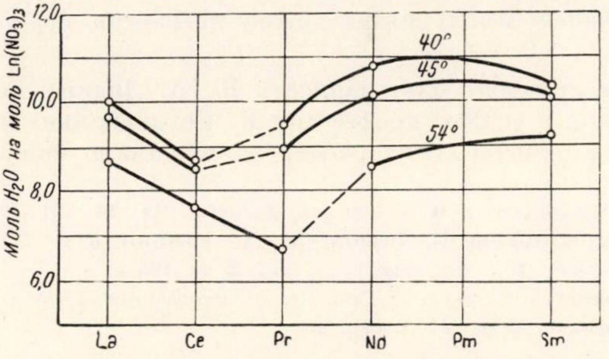


Рис. 7.—Растворимости пятиводных нитратов (молей $H_2O$ на моль $Ln(NO_3)_3$).

У нитрата самария для фазы гексагидрата значения 68° из лит.[12] и 71,7° могут принадлежать реализации скрытого максимума. Два последних в этой колонке значения должны соответствовать исчезновению последних кристаллов пентагидрата, образующихся при медленном нагревании из шестиводной соли. Большое влияние на температуры плавления различных скоростей нагрева мы подчеркивали и раньше [3].

Сравнения всех пяти построенных диаграмм фазовых превращений для систем « вода — нитрат цериевой группы редкоземельных металлов » выявляет ряд интересных закономерностей. По общему виду диаграмм и по температурам плавления, отвечающим стабильным равновесиям, высшие кристаллогидраты нитратов цериевой группы РЗМ можно разделить на две подгруппы: цериевую и самариевую, при этом празеодим занимает промежуточное положение [13]. Для первой подгруппы (рис. 6) температура плавления с увеличением атомного номера металла снижается, для второй подгруппы — повышается. Кроме того, для подгруппы самария разрыв между температурами плавления шести- и пятиводных солей составляет 38—46° по сравнению с 18—23° для подгруппы церия. По нашему мнению, причиной такого различия является образование устойчивых пентагидратов, которые плавятся конгруэнтно. Из рис. 6 следует, что температура инконгруэнтного плавления гексагидрата нитрата прометия должна соответствовать примерно 36°, а его пентагидрат должен плавиться конгруэнтно около 77°. Для метастабильных равновесий (конгруэнтное плавление гексагидратов) минимальные температуры отмечены для церия и празеодима, дальше они растут монотонно.

Брунисхольц и др. нашли, что по растворимости при 0,20 и 50° шестиводные нитраты лантана и церия составляют отдельную группу от остальных гексагидратов [2]. Из полученных нами данных (рис. 7) можно заключить, что для пятиводных солей существует аналогичная закономерность при 40 и 45°, но при 54° празеодим переходит в цериевую группу, то есть можно ожидать образования непрерывного ряда твердых растворов между пятиводными нитратами церия (III) и празеодима(III).

Авторы приносят благодарность Ю. А. Дядину за съемку кривых нагревания, а также профессору Г. Брунисхольцу и Дж. Фрэнду за присланные оттиски своих работ, что облегчило нашу задачу.

---

[12] W. W. Wendlandt и R. G. Sewell, *Texas. J. Sci.*, **13**, 231 (1961).

[13] К. Е. Миронов, А. П. Попов, Е. Д. Ручкин и С. С. Бацанов, *Изв. Сиб. отд. АН СССР*, *№ 7*, *сер. хим. наук*, вып. **2**, *48* (1964).

[14] E. Demarcey, цит. по J. W. Mellor, « Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry », 1956, vol. 5, стр. 669.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены диаграммы плавкости систем $H_2O$- $Nd(NO_3)_3$ и $H_2O$-$Sm(NO_3)_3$ от температур полного затвердевания до температур кипения.

2. Найдено, что нитраты неодима и самария образуют устойчивые пятиводные нитраты, которые плавятся конгруэнтно.

3. На основании сравнения растворимостей и температур плавления равновесных фаз можно заключить, что цериевая группа нитратов редкоземельных металлов подразделяется на две подгруппы: лантановую и неодимовую.

4. Высказано предположение о температурах плавления высших гидратов для нитрата прометия.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 775–779 (1968)

# L'ÉTUDE DU SYSTÈME AZOTATE D'URANYLE–ACIDE 3-(5-CHLORO-2-HYDROXY-PHÉNYLE-AZO)4-5 DIHYDROXY-NAPHTALÈNE-2,7-DI-SULFONIQUE (SEL DE SODIUM)

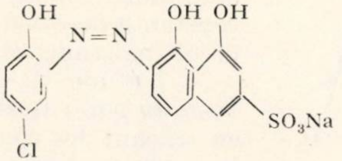
P. SPACU et MARIA MAVRODIN

Centre de Chimie inorganique de l'Académie, Splaiul Independenţei, 89

*Reçu le 30 septembre 1967*

On étudie, par des méthodes spectrophotométriques et à l'aide des échangeurs d'ions, la réaction entre l'azotate d'uranyle et le sel sodique de l'acide 3-(5-chloro-2-hydroxy-phényle-azo) 4-5 dihydroxy-naphtalène-2,7-disulfonique. L'étude effectuée indique que dans le système se forme un composé caractérisé par le rapport de formation $UO_2^{+2} : R = 1 : 2$, la constante de dissociation $K = 7{,}4.10^{-12}$ et le coefficient molaire d'extinction 19.059.

En continuant nos recherches[1-4] sur les réactions de couleur de l'uranium (VI), dans le présent travail nous nous proposons d'étudier, par des méthodes spectrophotométriques et à l'aide des échangeurs d'ions, les phénomènes de complexation qui ont lieu dans le système : azotate d'uranyle-acide 3-(5-chloro-2-hydroxy-phényle-azo) 4-5 dihydroxy-naphtalène-2,7-disulfonique (sel de sodium), réactif connu aussi dans la littérature sous le nom d'*Eriocrom Blue S. E.* :



La réaction entre l'azotate d'uranyle et le sel sodique de l'acide 3-(5-chloro-2-hydroxy-phényle-azo) 4-5 dihydroxy-naphtalène 2-7 disulfonique se caractérise par une grande sensibilité : lorsqu'on mélange deux solutions M/5000 d'Eriocrom Blue S.E. et d'azotate d'uranyle, la couleur rouge foncé de l'acide passe au violet.

---

[1] F. Popea, M. Mavrodin, E. Antonescu et S. Ploştinaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 35 (1965).

[2] M. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1159 (1966).

[3] P. Spacu et M. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

[4] F. Popea et M. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Appareils.* On a utilisé un spectrophotomètre Karl Zeiss-Jena VSU 1, avec prisme et cuvettes de verre.

*Réactifs:* solutions M/5000 d'azotate d'uranyle, préparées en dissolvant, dans de l'eau, les quantités correspondantes de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*p.a.* Chemapol). La concentration a été déterminée par évaporation et calcination directe à $U_3O_8$ ;

— solutions d'Eriocrom Blue S. E., de concentration M/5000, préparées en dissolvant, dans de l'eau, la quantité correspondante d'acide (*p. a.* Lachema).

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

*Les courbes d'absorption des réactifs.* Tel qu'on le voit dans la figure 1 (courbe 1'), l'absorption de la solution d'Eriocrom Blue S.E. croît continuellement jusqu'à la longueur d'onde λ = 530 mμ, où l'absorption présente un maximum accentué. Dans la figure 1, on n'a pas donné la courbe d'absorption de la solution d'azotate d'uranyle, celle-ci présentant, à la concentration de M/5000, une absorption négligeable.

*La variation de l'absorption du mélange des réactifs en fonction de* λ indique nettement la formation d'un nouveau composé, la courbe d'absorption du mélange présentant un maximum déplacé à λ = 550 mμ (fig. 1, courbe 1).

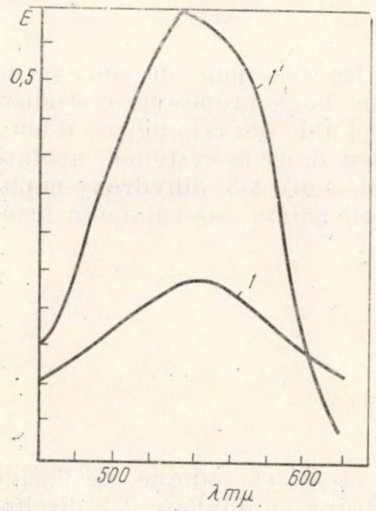


Fig. 1. — Courbe d'absorption de la solution d'Eriocrom Blue S.E. (courbe *1'*) et du composé formé dans le système azotate d'uranyle — Eriocrom Blue S.E. (courbe *1*).

*L'étude quantitative du système* a été effectuée par une série de méthodes spectrophotométriques (la méthode du *point isosbesthique*,[5] la méthode des *variations continues*,[6] la méthode du *rapport molaire*,[7] la méthode des *pentes*[8] et la méthode *logarithmique*[9]), en vue de déterminer le rapport de formation et la constante de dissociation du composé qui prend naissance dans la réaction.

L'étude de la réaction par *la méthode du point isosbesthique* a été effectuée, en traçant les courbes d'absorption, entre λ = 460 mμ etλ = = 620 mμ, pour 10 preuves, mélanges des réactifs, caractérisés par les rapports azotate d'uranyle : Eriocrom Blue S.E. = 1 : 9 (courbe *1*); 2 : 8 (courbe *2*); 3 : 7 (courbe *3*); 3,33 : 6,66 (courbe *4*); 4 : 6 (courbe *5*); 5 : 5 (courbe *6*); 6 : 4 (courbe *7*); 7 : 3 (courbe *8*); 8 : 2 (courbe *9*); 9 : 1 (courbe *10*).

---

[5] E. Asmus, *Z. anorg. allg. Chem.*, **193**, 81 (1963).

[6] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[7] J. H. Yoe et A. E. Harvay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

[8] A. E. Harvay et D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

[9] W. David Kingery et David N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2393 (1949).

En étudiant ces courbes d'absorption (fig. 2) on constate que :

— les courbes correspondant aux preuves 1, 2 et 3 se rencontrent avec la courbe d'absorption de la solution d'Eriocrom Blue S.E. (courbe *1'*) et avec celle qui caractérise la preuve $UO_2^{+2}$ : R = 1 : 2 (courbe *4*) dans le même point, le point isosbesthique, situé à $\lambda = 600$ mμ ;

— la position du maximum d'absorption se déplace graduellement, pour les preuves 1, 2 et 3, de la longueur d'onde $\lambda = 530$ mμ vers la longueur d'onde $\lambda = 550$ mμ ;

— toutes les preuves caractérisées par un rapport Eriocrom Blue S.E. : $UO_2^{+2} < 2$ présentent un maximum d'absorption situé à $\lambda = 550$ mμ.

Les considérations ci-dessus conduisent à la conclusion que le composé formé dans la réaction se caractérise par le rapport $UO_2^{+2}$ : R = 1 : 2.

L'étude du système par la *méthode des variations continues*, effectuée en travaillant avec des solutions équimolaires de concentration M/5000, à la longueur d'onde $\lambda = 550$ mμ (fig. 3, courbe *1*) et à $\lambda = 500$ mμ (fig. 3, courbe *2*), confirme le rapport de formation $UO_2^{+2}$ : R = 1 : 2.

Ce rapport de formation a été aussi confirmé par *la méthode du rapport molaire*, appliquée — d'une part — en maintenant constante la quantité d'Eriocrom Blue S.E. (chaque preuve contient 2 ml, le volume total étant de 10 ml) et en variant graduellement la quantité d'azotate d'uranyle (fig. 4, courbe *2*) et — d'autre part — en maintenant constante la quantité d'azotate d'uranyle (chaque preuve contient 2 ml, le volume total étant de 10 ml) et en variant la quantité d'Eriocrom Blue S.E. (fig. 4, courbe *1*).

L'étude du système par *la méthode des pentes* a été aussi effectuée en travaillant avec des solutions équimolaires M/5000 et à $\lambda = 550$ mμ.

Le fait que le rapport des tangentes des angles $\alpha_1$ et $\alpha_2$ que la droite 1 (qui représente la variation de l'extinction, en fonction de la quantité d'Eriocrom Blue S.E.) et la droite 2 (qui représente la variation de l'extinction en fonction de la quantité d'azotate d'uranyle) forment par rapport à l'axe 0 — x est égal à 2 indique aussi que dans le système se forme un composé caractérisé par le rapport $UO_2^{+2}$ : R = 1 : 2. (Fig. 5).

L'étude de la réaction par *la méthode logarithmique* a été faite, conformément à la méthode, en transformant par des calculs les données obtenues à l'étude du système par la méthode des pentes. Les résultats obtenus ont été représentés dans la figure 6 et confirment, encore une fois, que le rapport de formation est $UO_2^{+2}$ : R = 1 : 2 (tg $\alpha = 2$).

Le degré de dissociation $\alpha$ et la constante de dissociation $K$ ont été déterminés par la méthode de Harvey et Manning[10] et présentent les valeurs : $\alpha = 0{,}21$ ; $K = 7{,}4 \cdot 10^{-12}$.

Le décroissement de l'extinction après le point qui marque le rapport de formation du composé dans le cas des déterminations faites en maintenant constante la quantité d'azotate d'uranyle et en variant la quantité d'Eriocrom Blue S.E. (fig. 4, courbe *1*) est dû au fait que, pour toutes les preuves correspondant à cette portion de la courbe, l'extinction a été lue par rapport à des preuves — témoin qui contiennent une quantité d'Eriocrom égale à l'excès de réactif.

---

[10] A. E. Harvay et D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4744 (1952).

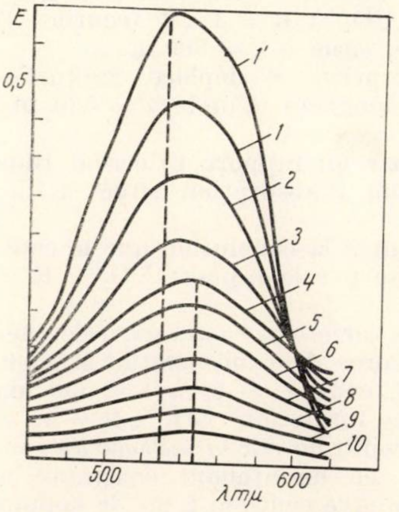


Fig. 2. — Etude du système par la méthode du point isosbesthique.

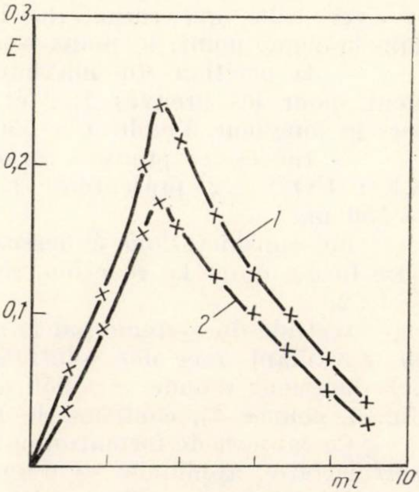


Fig. 3. — Etude du système par la méthode des variations continues à $\lambda = 550$ mμ (courbe *1*) et $\lambda = 500$ mμ (courbe *2*).

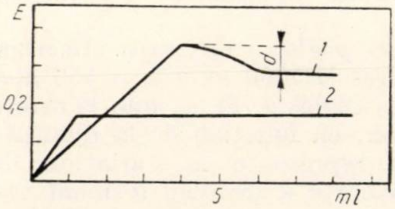
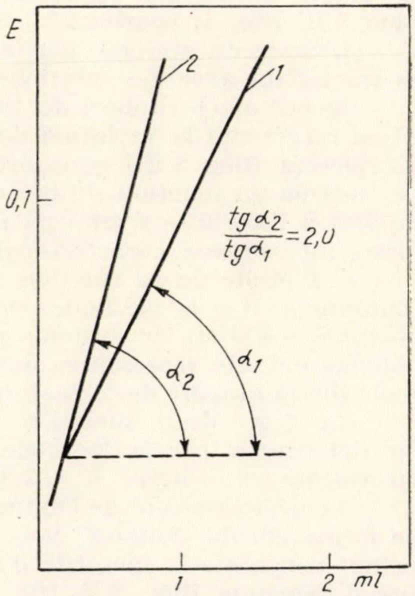


Fig. 4. — Etude du système par la méthode du rapport molaire, courbe *1* : 2 ml sol. azotate d'uranyle + x ml sol. réactif + 10 — (2+x) ml $H_2O$ ; courbe *2* : 2 ml sol. réactif + x ml sol. azotate d'uranyle + 10 — (2 + x) ml $H_2O$.

Fig. 5. — Etude du système par la méthode des pentes. ⟶



Du fait que l'extinction décroît à mesure qu'on ajoute un excès d'Eriocrom (l'extinction du réactif étant plus grande que l'extinction du complexe formé), on tire la conclusion que l'excès de réactif favorise la formation du composé.

*L'influence du temps sur la réaction.* Les études effectuées dans ce but ont conduit à la conclusion que le composé se forme instantanément, étant stable dans le temps.

En ce qui concerne *la loi de Lambert-Beer et la sensibilité de la réaction*, les données expérimentales obtenues en travaillant avec des solutions M/5000 et à $\lambda = 550$ mμ (fig. 7) ont conduit à la conclusion que le composé formé respecte rigoureusement la loi de Lambert-Beer à partir de $6 . 10^{-6}$ mole complexe/l., le coefficient molaire d'extinction étant, à $\lambda = 550$ mμ égal à 19059.

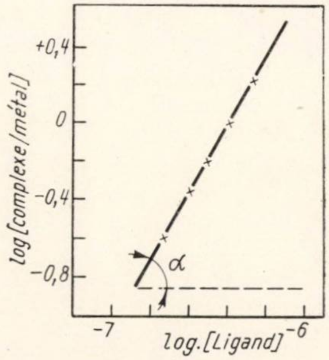


Fig. 6. — Etude du système par la méthode logarithmique.

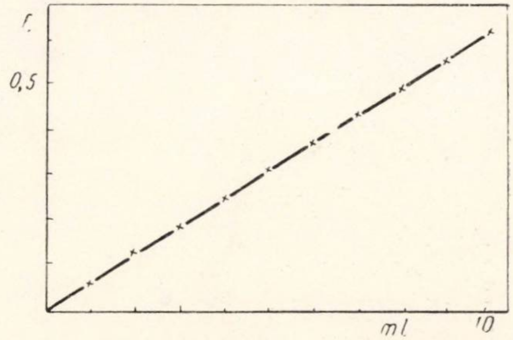


Fig. 7. — Loi de Lambert-Beer appliquée à $\lambda = 550$ mμ.

☆

Pour mieux caractériser le composé formé dans le système : azotate d'uranyle — Eriocrom Blue S. E., les données obtenues par l'étude spectrophotométrique ont été complétées à l'aide des échangeurs d'ions.

On a travaillé avec des échangeurs de cations et d'anions en utilisant des méthodes statiques et dynamiques.

La conclusion qu'on tire des données expérimentales obtenues est que l'ion $UO_2^{+2}$ forme avec l'Eriocrom Blue E.S. un anion complexe, l'uranium, après la complexation, étant retenu par l'Amberlite IRA — 400.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 781–786 (1968)

# COMBINAISONS COMPLEXES DE LA DIHYDRAZINOPHTALAZINE. VI

## LES SULFATES DIHYDRAZINO-PHTALAZINO-MÉTALLIQUES *

I. GRECU et ELENA CUREA

Faculté de Pharmacie, Chaire de chimie minérale, Cluj, str. Pasteur, 4

*Reçu le 6 novembre 1967*

On décrit les sulfates métalliques de dihydrazinephtalazine (DHF), nouvelles combinaisons complexes du type :
[Me DHF)SO$_4$] ou Me = $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, et $Pd^{2+}$. On expose les méthodes de préparation, les résultats analytiques et quelques propriétés physico-chimiques, ainsi que la solubilité et leur comportement au chauffage. Le sulfate dihydrazino-phtalazino-cobalt (II) a été utilisé pour le dosage complexométrique indirect du sulfate de 1-4-dihydrazinophtalazine tel quel ou dragéifié (*Hipopresol*).

Dans les travaux antérieurs [1-5] nous avons montré que la 1-4-dihydrazinophtalazine (DHF), médicament hypotensif fréquemment utilisé en thérapeutique, peut fonctionner comme ligand dans la chimie coordinative.

Dans le présent travail nous donnons les résultats concernant les sulfates dihydrazino-phtalazino-métalliques complexes inconnus jusqu'à présent dans la littérature.

Ils ont la formule générale :
[Me(DHF)SO$_4$], où Me = $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, ou $Pd^{2+}$.

Leur préparation a été faite par l'action de quantités stœchiométriques de sulfates des métaux de transition dissous dans l'eau sur le sulfate de 1-4-dihydrazinophtalazine en solution aqueuse.

Les complexes obtenus sont microcristallins, incolores pour ceux de zinc et de cadmium et colorés pour ceux de cuivre, fer, cobalt, nickel et palladium. Ils sont difficilement solubles dans l'eau, l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, l'acétone, le benzène, solubles dans les acides minéraux ; leur solubilité augmente qualitativement dans la série : Pd—Cu—Cd—Co—Ni—Fe—Zn, du palladium au zinc.

---

* Travail communiqué à la III$^e$ Conférence nationale de chimie, Timişoara, les 27–30. VI.1966.

[1] I. Grecu et E. Curea, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **16**, 348 (1965).

[2] I. Grecu et E. Curea, *Farmacia*, *Bucureşti*, **13**, 527 (1965).

[3] I. Grecu et E. Curea, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **17**, 434 (1966).

[4] I. Grecu et E. Curea, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **16**, 389 (1965).

[5] I. Grecu et E. Curea, *Farmacia*, *Bucureşti*, **14**, 719 (1966).

Dans leur milieu de formation et à l'air, à la température ordinaire ils sont stables. Au chauffage ils se décomposent à des températures variables, comme on peut observer dans les thermogrammes respectifs (fig. 1—4).

Des déterminations thermogravimétriques ont été faites entre 30—700° avec une vitesse constante de chauffage de 5°/mn. Les thermogrammes respectifs montrent que les complexes décrits, stables jusque vers 70—80°, sont transformés dans l'intervalle de température compris entre 510—690° en oxydes correspondants, sauf le complexe de cadmium qui, à 630°, est transformé en $CdSO_4$.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### I. $[Cu(DHF)SO_4]$

*Préparation.* On dissout 0,25 g de $CuSO_4.5H_2O$ (0,02 M) dans 50 ml d'eau distillée et on traite, en agitant, avec 100 ml de solution dans laquelle on a dissous à chaud 0,32 g de sulfate de 1-4-dihydrazinophtalazine. De cette solution (pH = 4,5—5,0) on sépare, après décantation un précipité que l'on filtre sur Büchner ; on le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée et on le sèche à l'air sur une plaque poreuse.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Cu 18,16 ; | S 9,14 ; | N 24,01 % |
| *Trouvé* : | Cu 18,05 ; | S 8,72 ; | N 23,73 % |

*Propriétés.* Le complexe commence à se décomposer au chauffage vers 70° (fig. 1), entre 70—550° la décomposition est assez rapide et le complexe est transformé par combustion en oxyde de cuivre (II) ; au-dessus de 550° son poids reste constant. Le résidu pèse 38,6 mg et il est formé de CuO (18,05 % Cu). Les 170,8 mg de complexe mis en œuvre devraient donner 38,84 mg de CuO (18,16 % Cu). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de —0,64 %

### II. $[Zn(DHF)SO_4]$

*Préparation.* On dissout 0,29 g de $ZnSO_4.7H_2O$ (0,05 M) dans 20 ml d'eau distillée et on le traite selon les mêmes procédés que ci-dessus.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Zn 18,59 ; | S 9,11 ; | N 23,95 % |
| *Trouvé* : | Zn 18,76 ; | S 9,63 ; | N 24,03 % |

*Propriétés.* Le complexe blanc jaunâtre est assez stable au chauffage jusqu'à 70° ; puis commence une décomposition lente jusqu'à 630°. Au-dessus de 630° le poids du résidu se maintient constant. Le résidu pèse 18,5 mg et il est formé de ZnO (18,76 % Zn). Les 79,2 mg de complexe mis en œuvre devraient donner 18,33 mg de ZnO (18,59 % Zn) (fig. 2). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de +0,94 %.

### III. $[Cd(DHF)SO_4].2H_2O$

*Préparation.* On dissout 0,77 g de $3CdSO_4.8H_2O$ (0,01 M) dans 20 ml d'eau distillée et on le traite de la même manière que dans les cas d'autres complexes.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Cd 25,86 ; | S 7,54 ; | N 19,32 % |
| *Trouvé* : | Cd 26,42 ; | S 6,82 ; | N 19,54 % |

*Propriétés.* Au chauffage le complexe incolore est stable jusqu'à 80° ; entre 80–300° se produit une décomposition continue assez lente ; entre 300–500° suit une décomposition brusque au commencement, puis assez accentuée. Entre 500–630° la décomposition reprend lentement ; au-dessus de 630° le poids se maintient constant (fig. 2) ; le résidu pèse 73,4 mg et il est formé de $CdSO_4$ (25,21 % Cd). Les 157,0 mg de complexe mis en œuvre devraient donner 75,32 mg de $CdSO_4$ (25,86 % Cd). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de −2,51 %.

### IV. $[Fe(DHF)SO_4]3H_2O$

*Préparation.* On dissout 0,27 g de $FeSO_4.7H_2O$ (0,01 M) dans 10 ml d'eau distillée puis la solution obtenue est traitée de la même manière que dans le cas d'autres complexes.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Fe 14,10 ; | S 8,09 ; | N 21,22 % |
| *Trouvé* : | Fe 13,82 ; | S 8,43 ; | N 19,94 % |

*Propriétés.* Au chauffage jusqu'à 160°, le complexe qui est brun perd envion 13 % de son poids, ce qui correspond à trois molécules d'eau. Entre 160°–290° suit une décomposition lente et entre 290–450° et 560–690° elle est accentuée, et le complexe se transforme en FeO. Au-dessus de 690° son poids se maintient constant (fig. 3). Le résidu pèse 14,64 mg et il est formé de FeO (13,99 % Fe). Les 81,3 mg de complexe pesé devraient donner 14,75 mg de FeO (14,10 % Fe). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de −0,72 %.

### V. $[Co(DHF)SO_4].2H_2O$

*Préparation.* On dissout 0,30 g de $CoSO_4.7H_2O$ (0,01 M) dans 10 ml d'eau distillée et on traite la solution chaude de la même façon que dans le cas du premier complexe.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Co 15,47 ; | S 8,41 ; | N 22,04 % |
| *Trouvé* : | Co 15,84 ; | S 9,07 ; | N 21,47 % |

*Propriétés.* Le complexe brun est stable au chauffage, mais à partir de 70° il commence à se décomposer d'abord lentement, ensuite d'une manière plus prononcée jusqu'à 150°, où il devient anhydre et reste stable jusqu'à 210°. Entre 210–480° a lieu une décomposition accentuée et continue du complexe avec la participation des constituants organiques, mais le thermogramme n'indique aucune combinaison intermédiare bien définie. Au-dessus de 500° le poids se maintient constant (fig. 3). Le résidu pèse 20,4 mg et il est formé de CoO (15,84 % Co). De 101,3 mg complexe pesé on a calculé 19,92 mg de CoO (15,47 % Co). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de +2,45 % .

### VI. $[Ni(DHF)SO_4].2H_2O$

*Préparation.* On dissout 0,28 g de $NiSO_4.7H_2O$ (0,05 M) dans 20 ml d'eau distillée et la solution chaude est traitée de la même façon que dans le cas d'autres complexes.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Ni 15,42 ; | S 8,40 ; | N 22,06 % |
| *Trouvé* : | Ni 15,28 ; | S 8,96 ; | N 20,98 % |

*Propriétés.* Au chauffage le complexe, bleu pâle, est stable jusqu'à 50° puis il se décompose lentement jusqu'à 280°. Entre 280–500° la décomposition est accentuée et continue,

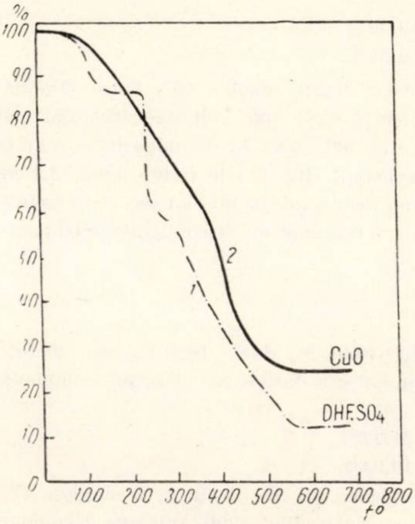


Fig. 1/1. — Thermogramme du DHF.$SO_4$.$2H_2O$.
Fig. 1/2. — Thermogramme du Cu(DHF)$SO_4$.

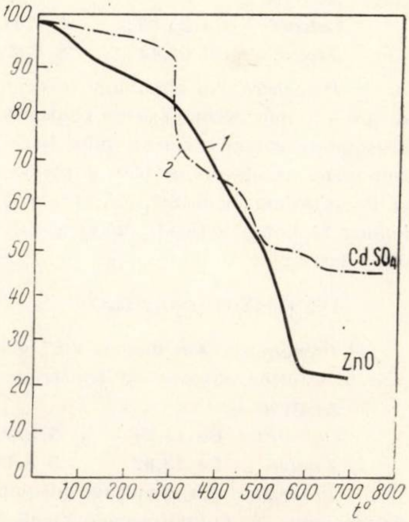


Fig. 2/1. — Thermogramme du Zn(DHF)$SO_4$.
Fig. 2/2. — Thermogramme du Cd(DHF)$SO_4$.

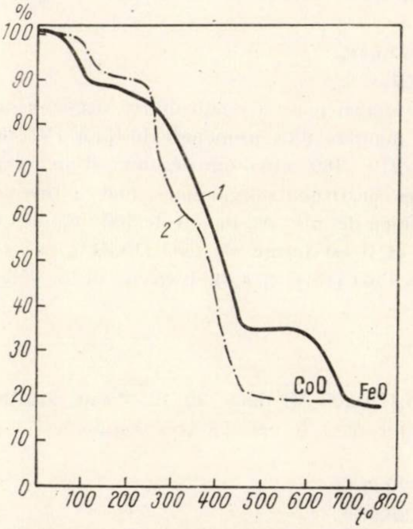


Fig. 3/1. — Thermogramme du Fe(DHF)$SO_4$.
Fig. 3/2. — Thermogramme du Co(DHF)$SO_4$.

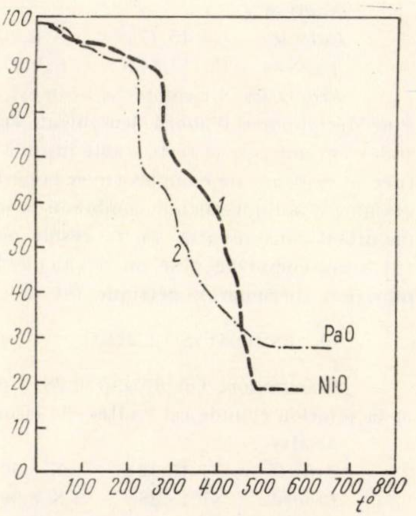


Fig. 4/1. — Thermogramme du Ni(DHF) $SO_4$.
Fig. 4/2. — Thermogramme du Pd(DHF)$SO_4$.

mais le thermogramme n'indique aucun échelon correspondant à un produit bien défini. Au-dessus de 500°, le poids se maintient constant. Le résidu pèse 21,40 mg et il est formé de NiO (15,34 % Ni). Pour 109,6 mg de complexe pesé, on a calculé 21,48 de NiO (15,24 % Ni). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de −0,43 % (fig. 4).

VII. $[Pd(DHF)SO_4] \cdot 2H_2O$

*Préparation.* On dissout 0,21 g de $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,02 M) dans 50 ml d'eau distillée chaude, en présence d'environ 1 ml de HCl dilué. La solution obtenue est traitée selon les mêmes procédés que ci-dessus.

Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Calculé* : | Pd 24,83 ; | S 7,46 ; | N 19,55 % |
| *Trouvé* : | Pd 24,87 ; | S 7,65 ; | N 19,95 % |

*Propriétés.* Au chauffage le complexe, jaune- brun, est stable jusqu'à 50°, puis il se décompose lentement jusqu'à 200° et devient anhydre. Entre 210—510° la décomposition est plus accentuée. Au-dessus de 510° le poids reste constant. Le résidu pèse 25,0 mg et il est formé de PdO(24,87 % Pd). Pour 87,4 mg de complexe pesé on a calculé 25,02 mg de PdO (24,83 % Pd). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de +0,13 %.

En tenant compte surtout de la solubilité et de la stabilité thermique de ces complexes, nous avons essayé de mettre en valeur quelques-uns de ces complexes dans la chimie analytique. Ainsi nous avons établi une nouvelle méthode complexométrique indirecte pour déterminer le sulfate de 1-4-dihydrazinephtalazine, tel quel ou dragéifié (*Hipopresol*).

## MÉTHODE ET RÉSULTATS

Dans une fiole jaugée de 100 ml on pèse exactement les quantités comprises entre 0,02—0,20 g de sulfate de 1-4-dihydrazinephtalazine. On les dissout dans une quantité minimale d'eau distillée, à chaud. On ajoute un excès (25 ml ) de solution de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1 M et on laisse à chaud au bain-marie pendant 10 minutes. On dilue jusqu'au volume de la fiole avec de l'eau distillée ; après le refroidissement, on agite énergiquement et on laisse en repos environ 15 mn, pour la sédimentation du précipité formé. On filtre la solution dans une burette sèche, en employant un entonnoir et un papier à filtre sec. On rejette les premiers 10—15 ml de filtrat et on en prélève ensuite 25 ml. On amène le solution au pH = 6,5 avec 2 ml de solution tampon d'acide acétique-acétate de sodium et on titre ensuite l'excès de Co(II) 0,1 M., au complexon III 0,01 M, en présence de xylénol orange comme indicateur (virage du violet au jaune).

1 ml complexon 111 0,01 M = 0,00324 g de $DHF \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$. Conjointement on fait un échantillon témoin.

Quelques-uns des résultats obtenus un dosage du sulfate de 1-4-dihydrazinephtalazine sous forme de $[Co(DHF)SO_4]$ sont figurés au tableau 1.

Cette méthode a été appliquée aussi à la détermination de 1-4-dihydrazinephtalazine sous forme de dragées pharmaceutiques (*Hipopresol*) ; chaque dragée a un poids moyen de 0,1973 g et un contenu de 0,025 g en substance active.

Dans ce cas le mode opératoire est le suivant : dans une fiole jaugée de 100 ml on pèse une quantité exacte de poudre de dragée équivalente à 0,02—0,21 g de substance pure. On la dissout dans la quantité minime nécessaire d'eau distillée (30 ml) et on continue de la manière indiquée ci-dessus.

Quelques résultats obtenus à la détermination de 1-4-dihydrazinephtalazine de dragées par la méthode proposée sont figurés au tableau 2.

*Tableau 1*

**Dosage complexométrique du DHF sous forme de $[Co(DHF)SO_4]$**

| N° | Prélèvement en g | Substance retrouvée en | | Erreur | Calcul statistique |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0,03231 | 0,03200 | 99,04 | −0,27 | $\overline{X} = 99{,}31\ \%$ |
| 2 | 0,06752 | 0,06691 | 99,10 | −0,21 | |
| 3 | 0,08430 | 0,08390 | 99,52 | +0,21 | $S_x = \pm 0{,}085$ |
| 4 | 0,10110 | 0,10090 | 99,80 | +0,49 | |
| 5 | 0,12345 | 0,12196 | 98,78 | −0,53 | $s = \pm\ 0{,}30$ |
| 6 | 0,13690 | 0,13660 | 99,55 | +0,24 | |
| 7 | 0,15672 | 0,15583 | 99,43 | +0,12 | $\alpha = 0{,}95$ |
| 8 | 0,16733 | 0,16641 | 99,47 | +0,16 | $t_\alpha = 2{,}20$ |
| 9 | 0,17706 | 0,17600 | 99,38 | +0,07 | $A = 99{,}31 \pm 0{,}19\ \%$ |
| 10 | 0,18345 | 0,18231 | 99,45 | +0,14 | |
| 11 | 0,19745 | 0,19535 | 98,91 | −0,40 | |
| 12 | 0,20338 | 0,20240 | 99,51 | +0,20 | |

*Tableau 2*

**Dosage complexométrique du «Hipopresol» sous forme de $[Co(DHF)SO_4]$**

| N° | Poudre dragée en g | Substance active en | | Substance active retrouvée % | Erreur $M = 98{,}83\ \%$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | | |
| 1 | 0,20732 | 0 02627 | 0,02601 | 99,01 | +0,18 |
| 2 | 0,34701 | 0,04397 | 0,04317 | 98,18 | −0,65 |
| 3 | 0,69834 | 0,08848 | 0,08727 | 98,61 | −0,22 |
| 4 | 0,98404 | 0,12470 | 0,12320 | 98,80 | −0,03 |
| 5 | 1,32617 | 0,16800 | 0,16680 | 99,29 | +0,46 |
| 6 | 1,67402 | 0,21210 | 0,21020 | 99,10 | +0,27 |

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 787–791 (1968)

# L'ADSORPTION DE L'URANIUM PAR LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS EN PRÉSENCE DU PERMANGANATE

S. TĂTARU, B. DAVID et GH. FILIP

Section de Recherches Technologiques pour les Métaux Rares, Bucarest, Şos. Măgurele

*Reçu le 3 novembre 1967*

Dans le présent travail on a étudié l'influence des anions $MnO_4^-$ sur l'adsorption de l'uranium des solutions carbonatées par les résines échangeuses d'ions bases fortes. Les résultats obtenus ont démontré que la présence des anions $MnO_4^-$ dans les solutions uranifères, soumises à l'adsorption par les échangeurs d'ions, réduit la capacité d'adsorption des résines bases fortes. Le phénomène peut être expliqué par l'adsorption concomitante de l'uranium et du permanganate par la résine échangeuse d'anions et par l'élution partielle de l'uranium adsorbé par les anions du permanganate.

La présence dans les minerais uranifères des quantités importantes de dolomite, magnésite ou d'autres minéraux alcalins exclue la possibilité de l'utilisation des solutions acides pour la dissolution de l'uranium, à cause des consommations importantes d'acide.[1] Pour ces minerais l'uranium peut être extrait seulement par une attaque alcaline.

La lixiviation des minerais uranifères ayant une teneur très élevée en minéraux alcalins se fait à l'aide de solutions diluées de carbonate de soude à la pression atmosphérique ou en utilisant une surpression faible.[2,3] Dans ces cas l'uranium hexavalent passe de minerai en solution sous forme d'un anion complexe, l'uranylcarbonate de soude :

$$UO_3 + 3Na_3CO_3 + H_2O \rightarrow Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2\ NaOH \qquad (1)$$

Pour la dissolution de l'uranium tétravalent, il est nécessaire une oxydation préalable de celui-ci pour le transformer en uranium hexavalent.

$$UO_2 + {}^1/_2O_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_4\ [UO_2(CO_3)_3] + 2\ NaOH \qquad (2)$$

L'oxydation de l'uranium se fait, le plus fréquemment, à l'aide de réactifs chimiques, bien que l'oxygène de l'air donne quelquefois de très bons résultats.[4]

---

[1] S. Tătaru, C. Braun et I. Duma, *Tehnica Nucleară*, **1**, 3 (1966).

[2] A. Thunaes, *Trans. Canad. Inst. Min. Met.*, **57**, 60 (1954).

[3] F. A. Forward et J. Halpern, *J. of Metals*, **1954**, 1408.

[4] F. M. Stephens et R. D. Macdonald, « Alkaline Leaching of Uranium Ores », First U. N. Conference for peaceful uses of Atomic Energy, Report 520, Genève, 1955.

L'anion permanganate, $MnO_4^-$, est un des plus actifs agents d'oxydation dans les solutions alcalines et cette qualité explique son utilisation dans la pratique de l'oxydation des minerais uranifères. Sous l'action du permanganate de potassium l'uranium passe de la forme tétravalente, insoluble, dans la forme hexavalente, devenant soluble en solutions de carbonate de soude.

$$5\,UO_2 + 15\,Na_2CO_3 + 2\,KMnO_4 + 8\,Mn_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 5\,Na_4\,[UO_2\,(CO_3)_3] + 10\,NaOH + 2\,Mn\,(OH)_2 + 2\,KOH \quad (3)$$

Le mécanisme de dissolution de l'uranium en solutions carbonatées et en présence de permanganate, indiqué dans la réaction (3) permet à expliquer non seulement la dissolution de l'uranium dans les solutions de carbonate de soude mais, également, son comportement lors des étapes ultérieures du traitement, en particulier pendant son adsorption par les résines échangeuses d'ions.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Puisque, très fréquemment, l'uranium dissous des minerais pendant la lixiviation est ultérieurement récupéré à l'aide des résines échangeuses d'ions le présent travail se propose d'étudier l'influence du permanganate sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'anions. Afin de déterminer cette influence des solutions d'uranyltricarbonate de soude ayant des teneurs variables en permanganate on a mis ces solutions en contact avec la résine échangeuse d'ions base forte Amberlite IRA—400 dans des conditions statiques.

On a utilisé une solution d'uranyltricarbonate de soude ayant une teneur d'environ 0,4 g en uranium par litre qui a été mise en contact avec la résine dans des cuves de laboratoire V = 250 ml munies d'un agitateur mécanique, à 300 t/mn. La saturation de la résine échangeuse d'ions a été effectuée en quelques étapes en utilisant 3 ml de ıésine qui a été successivement mise en contact avec 230 ml de solution uranifère.

La résine échangeuse d'ions utilisée Amberlite IRA—400 (fabrication Rohm and Haas, Philadelphie, USA) a été préalablement traitée en des conditions dynamiques avec une solution de 4% HCl, afin d'éloigner les impuretés et spécialement le fer, et puis elle a été lavée à l'eau doublement distillée. Après le lavage la résine a été traitée dans la même colonne avec une solution de 2% NaOH et lavée de nouveau à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un effluent neutre. Afin de charger la résine avec le contreion $Cl^-$ elle a été de nouveau traitée avec une solution de 4% HCl, le filtrage de l'acide par le lit de résine étant arrêté seulement quand la concentration de l'acide dans l'effluent ait égalé sa valeur dans la solution initiale, c'est-à-dire jusqu'au moment ou la concentration du HCl dans l'effluent n'ait atteint 4%.[5]

Ainsi toute la résine a été passée sous forme de chlorure, après, elle a été lavée dans la colonne à l'eau distillée jusqu'à l'absence de l'ion $Cl^-$ dans l'effluent (contrôlé avec du nitrate d'argent). La résine préparée pour l'expérience a été maintenue sous l'eau distillée d'où elle à été reprise pour chaque expérience. Les coefficients de transformation ont été déterminés séparément en utilisant les méthodes connues.[6]

---

[5] J. Shankaer, D. V. Bhatnagar et T. K. S. Murthy, «An Ion Exchange Process for the Recovery of Uranium from Carbonate Leach Solutions», First U. N. Conférence for peaceful Uses of Atomic Energy, report 871, Genève, 1955.

[6] K. M. Saldadze, A. B. Pashkov et V. S. Titov, «Ionoobmennye vysokomolekuliarnye soedinenia», Goskhimizdat, Moscou, 1960, p. 86.

La mise en contact des phases a été effectuée en 4 stades : la résine échangeuse d'ions fraîche a été agitée pendant 1/2 h avec la solution uranifère initiale, les deux phases ont été séparées par décantation, la solution a été soumise à l'analyse chimique pour la détermination de l'uranium, pendant que la résine a été mise en contact en des conditions identiques avec une autre portion de solution uranifère. Cette opération a été répétée quatre fois pour chaque résine.

En ces conditions, tenant compte de la composition ionique de la phase liquide et du rapport solution : résine, on a considéré que l'on a assuré les conditions requises pour que tous les groupes actifs de la résine soient occupés.

Après chaque mise en contact dans la phase liquide on a déterminé par voie volumétrique l'uranium, tandis que la teneur en manganèse a été négligée, considérant que c'est la concentration initiale de celui-ci, connue pour chaque expérience, qui a une importance pour l'adsorption.

Aux tableaux 1 et 2 sont figurés les résultats de l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions bases fortes des solutions titrant environ 0,4 g/l U et 10 g/l $Na_2CO_3$, en présence des quantités variables de permanganate.

*Tableau 1*

**Concentration de l'uranium dans les solutions contenant du permanganate, après chaque mise en contact avec la résine (mg/l)**

| N° de contact | Concentration $KMnO_4$ dans la solution initiale (mg/l) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1250 | 1500 | 2000 | 2500 |
| I | 17,5 | 16 | 26 | 19 | 28 | 24 | 100 | 135 | 290 |
| II | 95 | 152 | 226 | 232 | 278 | 279 | 350 | 360 | 522 |
| III | 317 | 399 | 472 | 488 | 518 | 513 | 466 | 430 | 410 |
| IV | 398 | 457 | 494 | 519 | 539 | 529 | 500 | 412 | 407 |

*Tableau 2*

**Uranium adsorbé par la résine en chaque étape des solutions carbonatées, en présence du permanganate (mg)**

| N° de contact | Concentration du $KMnO_4$ dans la solution initiale, mg/l | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 250 | 500 | 750 | 1000 | 1250 | 1500 | 2000 | 2500 |
| I | 90,96 | 91,54 | 92,69 | 92,90 | 91,77 | 89,47 | 89,70 | 61,51 | 24,68 |
| II | 73,14 | 60,26 | 46,69 | 43,93 | 34,27 | 30,82 | 11,50 | −36,3 | −25,6 |
| III | 21,08 | 3,45 | − 9,89 | −14,90 | −14,90 | −23,00 | −15,18 | −6,4 | −1,00 |
| IV | 3,45 | −9,90 | −14,95 | −22,08 | −25,76 | −26,68 | −23,00 | −2,3 | — |

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Etant donné que la séparation de l'uranium des solutions carbonatées à l'aide des résines échangeuses d'ions est basée sur l'adsorption plus ou moins sélective de l'anion $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ par les groupes actifs de la résine, il paraît évident que la présence d'autres anions dans la solution a une influence négative sur l'adsorption de l'uranium. L'existence des anions carbonatés dans la solution uranifère mise en contact avec la résine peut expliquer le décroissement de la capacité nominale de la résine (1—1,2 mval/ml) vis-à-vis de l'uranium.

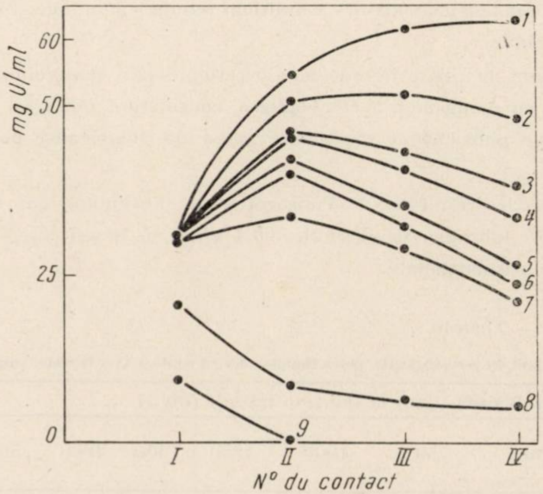


Fig. 1. — Courbes de saturation avec uranium de l'anionite-Amberlite IRA—400 des solutions carbonatées ayant des teneurs variables en KMnO₄ :

*1*, 0,00 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,413 g/l U ; *2*, 0,250 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,414 g/l U ; *3*, 0,500 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,429 g/l U ; *4*, 0,750 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,423 g/l U ; *5*, 1,00 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,427 g/l U ; *6*, 1,25 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0, 413 g/l U ; *7*, 1,50 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,400 g/l U ; *8*, 2,00 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,402 g/l U ; *9*, 2,50 g/l $KMnO_4$ ; 10 g/l $Na_2CO_3$ ; 0,406 g/l U.

En ajoutant du permanganate à la solution la composition ionique de celle-ci devient plus complexe, vu que le permanganate de potassium dissocie presque totalement en de pareilles conditions. Les anions $MnO_4^-$ formés de cette manière peuvent être adsorbés par la résine, à la suite d'une réaction d'échange d'ions du type:

$$\overline{RCl} + MnO_4^- \rightleftarrows \overline{RMnO_4} + Cl^- \quad (4)$$

Dans le tableau 1 on peut observer que, au fur et à mesure que la concentration du permanganate dans la solution initiale s'accroît, la concentration de l'uranium dans la solution après la mise en contact avec la résine s'accroît également, ce qui signifie que l'adsorption de l'uranium par la résine diminue en présence du permanganate. Ce fait est confirmé par les données du tableau 2 et de la figure 1. Il est facile à observer des données des tableaux 1, 2 qu'à partir d'une concentration d'environ 1,5 g/l $KMnO_4$ dans la solution initiale, l'adsorption de l'uranium baisse plus énergiquement ce qui peut signifier que, dans ces conditions, l'équilibre de l'adsorption de l'uranium s'établit plus rapidement en présence des concentrations élevées du permanganate. Il est évident que pareilles concentrations, dépassant 1,5 g/l de permanganate sont plus élevées que celles qui pourraient être rencontrées dans la pratique, mais elles témoignent de l'influence négative que le permanganate peut avoir sur l'adsorption de l'uranium.

L'existence dans le tableau 2 des valeurs négatives pour les quantités d'uranium adsorbées dans les dernières étapes de contact suggère que l'excès du permanganate peut dans quelques cas, non seulement réduire l'adsorption de l'uranium, mais l'éloigner même de la phase résine ou il a été adsorbé pendant les étapes antérieures à la mise en contact. Il est possible alors d'accepter que l'uranium adsorbé est élué de la résine par l'excès du permanganate, à la suite d'une réaction du type :

$$\overline{R_4\,[UO_2(CO_3)_3]} + 4MnO_4 \rightleftarrows 4\,\overline{R\,MnO_4} + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \qquad (5)$$

Les données du tableau 2 permettent de déduire que l'accroissement de la concentration des anions $MnO_4^-$ déplace l'équilibre de la réaction (5) vers la droite, d'est-à-dire fait « dépresser » l'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions.

## CONCLUSIONS

L'étude de l'influence des anions du permanganate sur l'extraction de l'uranium des jus de la lixiviation a démontré que la présence des anions $MnO_4^-$ dans les solutions soumises à l'adsorption sur des échangeurs d'ions bases fortes réduit la capacité d'adsorption de la résine pour l'uranium.

A des concentrations très élevées les anions $MnO_4^-$ peuvent éluer l'uranium adsorbé auparavant par les résines échangeuses d'ions.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 793–807 (1968)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE PFROPFUNG VON POLYACRYLAMID AUF ZELLSTOFF

CR. SIMIONESCU und S. OPREA

Vom Lehrstuhl für natürliche und synthetische Makromoleküle der Technischen Hochschule,
Jassy, str. 23 August, 11

*Eingegangen am 27. Oktober 1967*

Regenerierter Zellstoff vom Viskosetypus (Faser und Gewebe) wurde mit Polyakrylamid durch Zersetzung der durch Ozonisierung erhaltenen Hydroperoxydgruppen mit Polyakrylamid gepfropft, wobei der Einfluß der Temperatur, der Monomerenkonzentration, der Ozonisierungs- und Pfropfdauer auf den Pfropfungsgrad verfolgt wurden. Die erhaltenen Pfropfmischpolymeren wurden durch chemische Analyse und Infrarotspektroskopie, sowie durch die Berechnung der Dimensionen und der Zahl der durch Pfropfung eingeführten Verzweigungen gekennzeichnet. Der Vorgang war durch einen verketteten Radikalmechanismus charakterisiert. Es wird ferner die Abänderung von Eigenschaften des ursprünglichen Polymeren gezeigt, die durch Pfropfung mit Polyakrylamid erhalten wurden (physikalisch-mechanische Kennziffern, Färbevermögen mittels saurer Farbstoffe und thermische Beständigkeit).

## I. EINFÜHRUNG

Es ist bekannt, daß man durch Pfropfvorgänge das Hervorbringen von neuen Typen makromolekulärer Verbindungen mit besonderen Eigenschaften sowohl der des Trägerpolymers als auch jener des auf letzteren gepfropften Polymers verfolgt. Der Vorgang wird durch die Schaffung von aktiven Zentren auf der Kette des primären Polymers — von Makroradikalen — ermöglicht, die in der Lage sind, die Polymerisation eines Monomeren, mit welchem sie in Berührung kommen, anzuregen.

In einem vorhergegangenen Studium haben wir die Kinetik der Peroxydation von regeneriertem Zellstoff (Viskose) behandelt und die Grundwerte bezüglich der thermischen Zersetzung labiler Zwischenprodukte festgestellt, wie auch die Fähigkeit der letzteren die Pfropfmischpolymerisation der Akrylmonomeren anzuregen, welche sich im Reaktionsmedium befinden. [1]

In der vorliegenden Arbeit bringen wir einige Angaben über die Pfropfung von Polyakrylamid auf verschiedenen Typen regenerierten Zellstoffs (Viskose — Faser und Gewebe) und fixieren einige grundlegende Daten des Vorganges sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte.

---

[1] Cr. Simionescu und S. Oprea, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 51 (1967).

## II. EXPERIMENTELLES

Regenerierte Zellstoff-Viskosefaser und Gewebe (ein Gemisch von Schilf und Buchenzellstoff) wurde bei Zimmertemperatur in Glasampullen in einem Peroxyd-Sauerstoff-Strom bei Durchsatz von 10 l/h und Ozongehalt von 1% ozonisiert.

Die ozonisierten Proben wurden (6—8 Std. lang) entgast, um das molekulär adsorbierte Ozon vollständig zu entfernen, und dann wurden sie zur Pfropfmischpolymerisation verwendet. Diese wurde in geschlossenen Glasampullen vorgenommen, wobei wäßrige Akrylamidlösung von verschiedenen Konzentrationen verwendet wurde. Das Verhältnis Polymer : Monomer wurde in allen Fällen bei 1 : 20 gehalten.

Nach Durchführung der Pfropfmischpolymerisation wurde das Reaktionsprodukt ausgewaschen und (36 Std. lang) mit Wasser ausgezogen, um das nicht reagierte Monomer und das Homopolymer zu beseitigen. Die Menge des gepfropften Polymers wurde aus dem Stickstoffgehalt berechnet, der nach Kjeldahl bestimmt worden war.

Das Homopolymer wurde aus der bei den Extraktionen erhaltenen wäßr. oder direkt aus dem primären Filtrat des Zellstoffmaterials durch Ausfällen mit Methanol isoliert. Das ausgefällte Produkt wurde filtriert und im Vakuum bei 45—50° getrocknet und stellt ein weißes, hygroskopisches Pulver dar, welches bei Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden muß.

Die Polyakrylamidketten wurden durch Hydrolyse des gepfropften Zellstoffmaterials abgeschieden; dieser Abbau wurde mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur durchgeführt, um die Ausmaße der eingeführten Verzweigungen zu bestimmen. Nach 30 Std. wird das Hydrolysat filtriert, um ungelöste Materialspuren zu entfernen; man verdünnt mit Wasser bis zur Konzentration von 3% und neutralisiert die erhaltene Lösung bis zu $pH = 4 - 5$ auf einer Ionenaustauschersäule, welche ein anionisches Harz vom Typ Allasion $ABW_3$ enthält. Die Lösung wird auf ein Volumen von ca. 100 ml eingeengt. Die Glukose wird durch eine $G_5$-Fritte abgenutscht; aus dem Filtrat erhält man nach Ausfällen mit Äthylalkohol das Polyakrylamid.

Die Länge der gepfropften Ketten wurde viskosimetrisch bestimmt, wobei man die Gleichung $[\eta] = 4{,}07 . 10^{-6} . M^{1{,}07}$ [2] anwendete.

Die Bestimmungen wurden an wäßr. Polyakrylamidlösungen bei 20° mit einem Ubbelohdeschen Viskosimeter durchgeführt.

Das Molekulargewicht der Cellulose wurde durch Lösen in einer Kupferäthylendiaminlösung bestimmt und nach der Gleichung: $[\eta] = 0{,}98 . 10^{-3} . P^{0{,}9}$ [3] berechnet.

Die thermische Stabilität des Ausgangsstoffs sowie auch einiger gepfropften Mischpolymeren wurde mit Derivatogrammen berechnet, die mit einem Apparat vom Typ Paulik-Paulik-Erdey ausgeführt wurden.

Die gepfropften Mischpolymeren wurden gleichfalls durch die Bestimmung der funktionellen Gruppen auf chemischem und spektrophotometrischem Wege (im Infrarotbereich, durch KBr-Preßlinge an einem Apparat vom Typ Perkin-Elmer 337) bestimmt.

## III. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die gepfropfte Mischpolymerisation wurde durch thermische Zersetzung von Peroxiden und Hydroperoxiden der Cellulose durchgeführt, welche durch Ozonisierung zwischen 70—110° in Anwesenheit von wäßrigen Akrylamidlösungen erhalten worden waren.

---

[2] B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine und A. Glines, *J. Polymer Sci.*, **B 1**, 257 (1963).

[3] M. Marx, *Makromol. Chem.*, **16**, 157 (1965).

## 1. *Der Einfluss einiger Faktoren auf den Pfropfvorgang*

### 1.1. *Pfropfdauer*

Der Einfluß der Pfropfdauer wurde durch Arbeiten mit Monomerlösungen von 10%, bei 100° festgestellt, wobei ein 8,5 Std. lang ozonisiertes Material verwendet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 systematisiert. Man stellt fest, daß nach 7 Std. die Menge des auf der Cellulosefaser gepfropften Polymeren 23,78% beträgt, während sie für Gewebe bis zu 25,10% gelangt.

*Tabelle 1*

**Die Auswirkung der Pfropfdauer auf die Zusammensetzung des gepfropften Polymeren *)**

| | | Viskosefaser | | | Gewebe | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lfd. Nr. | Pfropfdauer h | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des Pfropfmischpolymeren | | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des Pfropfmischpolymeren | |
| | | | Polyakrylamid % | Zellstoff % | | Polyakrylamid % | Zellstoff % |
| 1 | 2 | 3,80 | 19,30 | 80,70 | 4,10 | 20,80 | 79,80 |
| 2 | 3 | 4,15 | 20,80 | 79,20 | 4,30 | 21,82 | 78,18 |
| 3 | 4 | 4,31 | 21,90 | 78,10 | 4,54 | 23,00 | 77,00 |
| 4 | 5 | 4,50 | 22,80 | 77,20 | 4,76 | 24,10 | 75,90 |
| 5 | 7 | 4,70 | 23,78 | 76,22 | 4,95 | 25,10 | 74,90 |

*) Arbeitsbedingungen: Temperatur = 100°; Ozonisierungsdauer = 8,5 Std. Polymer : Monomerverhältnis = 1 :20.

*Tabelle 2*

**Die Auswirkung der Ozonisierungsdauer auf die Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren *)**

| | | Viskosefaser | | | Gewebe | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lfd. Nr. | Ozonisierungsdauer h | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren | | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren | |
| | | | Polyakrylamid % | Zellstoff % | | Polyakrylamid % | Zellstoff % |
| 1 | 2 | 0,47 | 2,38 | 97,62 | 0,35 | 1,77 | 98,23 |
| 2 | 4 | 2,74 | 13,80 | 86,20 | 2,92 | 14,81 | 85,19 |
| 3 | 6 | 3,54 | 18,00 | 82,00 | 3,79 | 19,22 | 80,78 |
| 4 | 8 | 4,16 | 21,10 | 78,90 | 4,44 | 22,52 | 77,48 |
| 5 | 10 | 4,76 | 25,18 | 74,82 | 4,83 | 24,50 | 75,50 |
| 6 | 11 | 5,24 | 26,60 | 73,40 | 5,41 | 27,44 | 72,56 |

*) Arbeitsbedingungen: Temperatur = 100°; Pfropfdauer = 2 Std. Monomerkonzentration = 10%; Polymer : Monomerverhältnis = 1 : 20.

Aus Abbildung 1 läßt sich leicht feststellen, daß zwischen beiden Materialien keine wesentlichen Unterschiede auftreten.

### 1.2. *Ozonisierungsdauer*

Die Abänderung der Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren in bezug auf die Ozonisierungsdauer, die im Zeitabschnitt von 2—11 Std. abgewandelt wurde, kann man auf Tabelle 2 und Abbildung 2 verfolgen.

Man stellt in diesem Falle fest, daß beide studierten Arten von Zellstoffmaterialien — Faser und Gewebe — kein unterschiedliches Verhalten bedingen, denn die Mengen des chemisch gebundenen synthetischen Polymeren für dieselbe Ozonisierungsdauer sind angenähert. Nach 10 Std. langer Ozonisierung und 2 Std. langer Pfropfung mit 10 proz. Monomerlösungen und bei 100°, fixieren auf Faser und Gewebe 24,5 bzw. 25,18% Polymeren.

### 1.3. *Temperatur*

Um diesen Faktor zu studieren, wurden Pfropfungen im Temperaturbereich von 70—110° durchgeführt, wobei man ein 8,5 Std. lang ozonisiertes, 2 Std. lang mit einer 10%igen Monomerlösung gepfropftes Material verwendete.

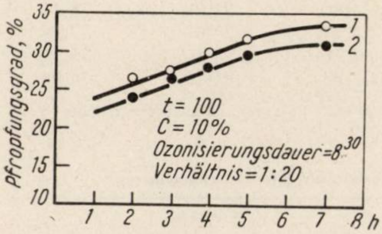


Abb. 1. — Die Abhängigkeit des Pfropfungsgrades von der Pfropfdauer.
*1*, Gewebe; *2*, Faser.

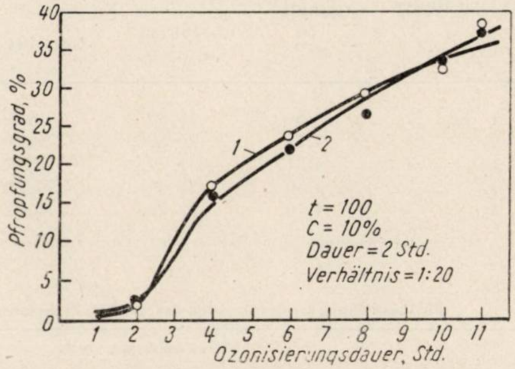


Abb. 2. — Die Abhängigkeit des Pfropfungsgrade von der Ozonisierungsdauer.
*1*, Gewebe; *2*, Faser.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

*Tabelle 3*

**Der Temperatureffekt auf die Zusammensetzung des gepfropften Polymeren*)**

| Lfd. Nr. | Pfropftemperatur | Viskosefaser | | | Gewebe | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren | | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren | |
| | | | Polyakrylamid % | Zellstoff % | | Polyakrylamid % | Zellstoff % |
| 1 | 70 | 0,58 | 2,94 | 97,06 | 0,52 | 2,63 | 97,37 |
| 2 | 80 | 1,25 | 6,34 | 93,66 | 1,08 | 5,47 | 94,53 |
| 3 | 90 | 3,20 | 16,23 | 83,77 | 2,83 | 14,35 | 85,65 |
| 4 | 100 | 4,17 | 21,15 | 78,85 | 4,21 | 21,35 | 78,65 |
| 5 | 110 | 4,67 | 23,69 | 76,31 | 4,76 | 24,15 | 75,85 |

*) Arbeitsbedingungen: Pfropfdauer = 2 Std.; Monomerenkonzentration = 10%; Ozonisierungsdauer = 8,5 Std.; Polymer: Monomerverhältnis = 1 : 20.

Es wird festgestellt, daß die Temperaturerhöhung den Pfropfungsgrad von 3,02 % bei 70° bis 31,04 % bei 110°, im Falle der Faser und von 2,700 % bis 31,83 %, im Falle des Gewebes erhöht (Abb. 3).

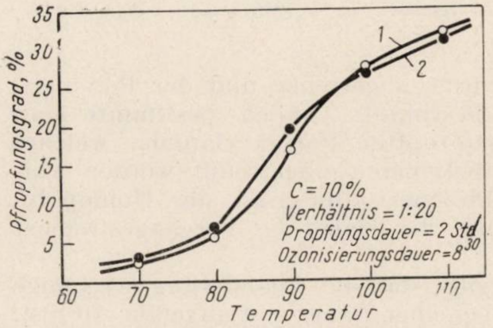


Abb. 3. — Die Abhängigkeit des Pfropfungsgrades von der Pfropfungstemperatur.
*1*, Gewebe ; *2*, Faser.

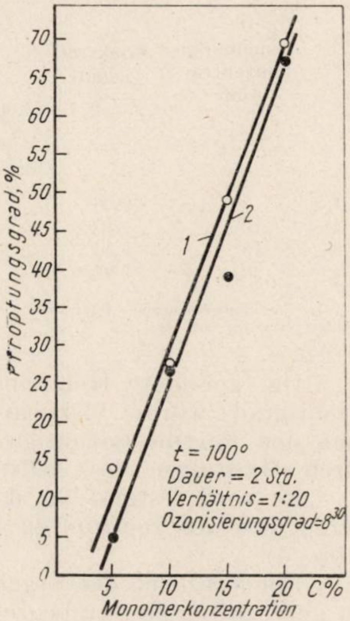


Abb. 4. — Die Abhängigkeit des Pfropfungsgrades von der Konzentration des Monomeren.
*1*, Gewebe ; *2*, Faser

### 1.4. *Die Konzentration des Monomeren*

Die Konzentration des Monomeren wurde zwischen 5—20 % variiert wobei man feststellte, daß bei Verwendung der 8,5 Std. ozonierten und 2 Std. gepfropften Proben, bei 100°, der Pfropfungsgrad nach Maßgabe des Konzentrationsanstiegs der Monomeren für beide Arten der verwendeten Materialien wächst.

Wenn demgemäß bei kleinen Akrylamidkonzentrationen (5 %) bei Verwendung von Fasermaterial, kaum 4,58 % gebunden werden, erhält man bei einer Konzentration von 20 %, 40,13 % Polyakrylamid; der Pfropfungsgrad variiert entsprechend von 4,79 % bis 67,02 %. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für Gewebe (Tabelle 4 und Abb. 4).

## 2. *Beziehung zwischen der Länge der gepfropften Kette und dem Polymerisationsgrad des Homopolymeren*

Um diese Beziehung aufzudecken, wurde eine Reihe von Mischpolymerisation mit 8,5 Std. bei 100° ozonisiertem Cellulosematerial und einer Pfropfdauer von 2—10 Std. durchgeführt.

*Tabelle 4*

**Auswirkung der Monomerenkonzentration auf die Zusammensetzung des Pfropfmischpolymeren*)**

| Lfd. Nr. | Monomeren-konzentration | Viskosefaser |  |  | Gewebe |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren |  | Stickstoffgehalt % | Zusammensetzung des gepfropften Mischpolymeren |  |
|  |  |  | Polyakrylamid % | Zellstoff % |  | Polyakrylamid % | Zellstoff % |
| 1 | 5 | 0,94 | 4,58 | 95,42 | 2,41 | 12,22 | 87,78 |
| 2 | 10 | 4,17 | 21,15 | 78,85 | 4,21 | 21,35 | 78,65 |
| 3 | 15 | 5,51 | 28,00 | 72,00 | 6,48 | 32,88 | 67,12 |
| 4 | 20 | 7,92 | 40,13 | 59,87 | 8,10 | 41,09 | 58,91 |

*) Arbeitsbedingungen: Temperatur = 100°; Ozonisierungsdauer = 8,5 Std.; Pfropfdauer = 2 Std.; Polymer: Monomerverhältnis = 1 : 20.

Das gebildete Homopolymer wurde abgetrennt und der Polymerisationsgrad wurde viskosimetrisch bestimmt. Ähnlich bestimmte man auch den Polymerisationsgrad des gepfropften Polyakrylamids, welches durch Hydrolyse des Zellstoffmischpolymeren abgetrennt worden war. Es wird festgestellt, daß der Polymerisationsgrad des Homopolymeren und der gepfropften Ketten mit der Dauer des Vorganges wächst (Abb. 5).

Der Vergleich der Ergebnisse ergibt, daß die Abänderung der Länge der gepfropften Ketten begrenzt ist; bei einer Dauer von ungefähr 10 Std. setzt die Zunahme der Verzweigungen aus, wobei der Polymerisationsgrad annähernd konstant bleibt. Im Falle des Homopolymeren verzeichnet die Kurve, infolge der Rekombination der Ketten variabler aktiver Ausmaße des Polyakrylamids einen kontinuierlich ansteigenden Verlauf; der Wert des Polymerisationsgrades des Homopolymeren übersteigt bei weitem den der gepfropften Verzweigungen ($\overline{P}$Homopolymer = 12 000, $\overline{P}$gepfropft = 3000).

Erwartungsgemäß, erhält man bei der graphischen Darstellung der Veränderung des Homopolymeren und des gepfropften Polymeren eine lineare Beziehung, womit die direkte Proportionalität dieser beiden Größen bewiesen wird (Abb. 6).

Um die chemische Gleichartigkeit der durch Hydrolyse des gepfropften Cellulosemischpolymeren abgetrennten Fraktion mit dem homopolymeren Polyakrylamid aufzuzeigen, wurden die Absorptionsspektren im Infrarotbereich von beiden Polymeren registriert, wobei die erhaltenen Werte diese Voraussetzung bestätigten (Abb. 7).

Zu gleichem Zweck wurde eine thermoxydative Zersetzung der beiden Polymeren durchgeführt, und die entsprechenden Derivatogramme in Abbildungen 8 und 9 dargestellt.

Tatsächlich verlaufen die DTA-, DTG-, T- und TG-Kurven für beide Produkte gleich, was die chemische Gleichartigkeit zwischen dem Homopolymeren und dem gepfropften Polymeren bestätigt.

Aufgrund der in Abbildungen 8 und 9 dargestellten TG-Kurven, konnte man die Gewichtsverluste bestimmen, die die thermoxydative

Zersetzung beider Polymeren begleitet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

Es wird festgestellt, daß das Homopolymer, das durch erhöhte Polymerisationsgrade charakterisiert ist, im Vergleich zu dem gepfropften Polymeren, eine fortgeschrittene Labilität aufweist, die durch kleinere Gewichtsverluste ausgedrückt wird.

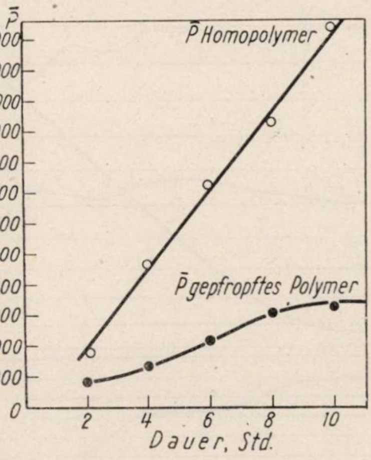


Abb. 5. — Die Umwandlung des Polymerisationsgrades des Homopolymeren und des Pfropfpolymeren mit der Pfropfungsdauer.

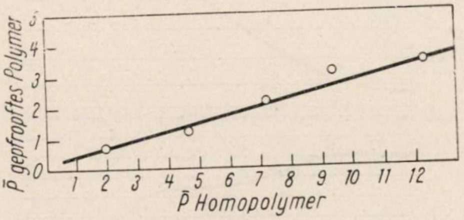


Abb. 6. — Die Wechselbeziehung zwischen dem Polymerisationsgrad des Homopolymeren und des gepfropften Polymeren.

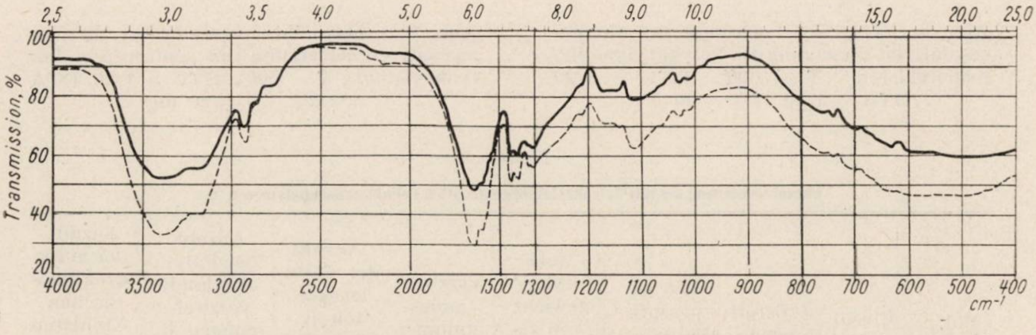


Abb. 7. — Das Infrarotspektrum des Homopolymeren (*1*) und des gepfropften Polymeren (*2*).

Wenn man den Polymerisationsgrad des gepfropften Polyakrylamids kennt, so kann man die Verteilung der gepfropften Verzweigungen auf die Cellulosekette berechnen und umgekehrt (Tabelle 5).

Bei der Analyse dieser Angaben, ergibt sich, daß die Durchführung der Pfropfvorgänge in kurzen Zeitspannen empfehlenswerter ist, wobei die Anzahl der gepfropften Ketten von mittleren Ausmaßen (735—1320), auf eine Cellulosekette bezogen, größer ist als bei längeren Polymerisationszeiten, bei welchen die Anzahl der am Träger fixierten Verzweigungen um ungefähr 3mal abfällt.

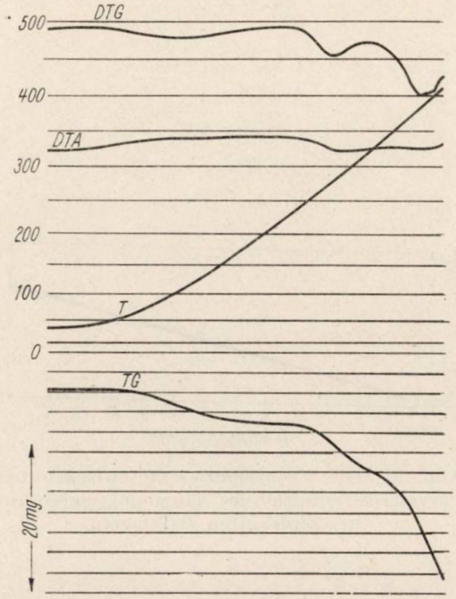


Abb. 8. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung des Polyakrylamidhomopolymeren : T = 600°, DTG = 1/20, DTA = 1/20, TG = 20 mg.

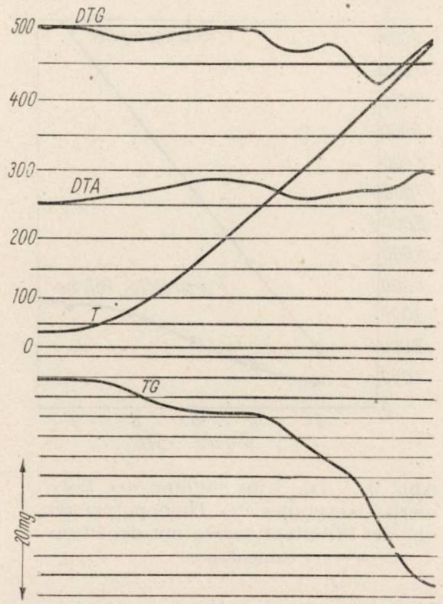


Abb. 9. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung von gepfropftem Polyakrylamid : T = 600°, DTG = 1/20, DTA = 1/20, TG = 20 mg.

*Tabelle 5*

**Charakterisierung des mit Polyakrylamid gepfropften Cellulosemischpolymeren *)**

| Lfd. Nr. | Pfropfdauer h | Zellstoffmenge g | Die gepfropfte Polymermenge g | Molekulargewicht von gepfropften Verzweigungen M | Verzweigungsnummer je Zellstoffkette | Anzahl der Cellulroseketten je Polyakrylamidverzweigung | Anzahl der Polyakrylamidverzweigungen je anhydroglukosische Einheit x $10^4$ | Anzahl der anhydroglukosischen Einheiten je Polyakrylamidverzweigung x $10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 2,9936 | 0,5768 | 54.310 | 0,182 | 5,49 | 5,74 | 1,74 |
| 2 | 4 | 3,0015 | 0,6243 | 93.780 | 0,114 | 8,77 | 3,59 | 2,78 |
| 3 | 6 | 2,9815 | 0,6906 | 151.780 | 0,078 | 12,82 | 2,47 | 4,04 |
| 4 | 8 | 2,9619 | 0,6986 | 217.900 | 0,055 | 18,18 | 1,75 | 5,71 |
| 5 | 10 | 2,9503 | 0,7334 | 235.600 | 0,054 | 18,51 | 1,70 | 5,88 |

*) Arbeitsbedingungen : Temperatur = 100°; Monomerenkonzentration = 10%; Ozonisierungsdauer = 8,5 Std. Polymer : Monomerverhältnis = 1 : 20; Molekulargewicht des Zellstoffs = 51 516 (P = 318).

### 3. *Charakterisierung der gepfropften Produkte*

Das Vorhandensein der chemischen Bindung zwischen dem Grundträger und dem gepfropften synthetischen Polymeren wurde spektrophotometrisch im Infrarotbereich augenscheinlich gemacht. Die erhaltenen Werte werden auf Abbildung 11 und 12 gezeigt.

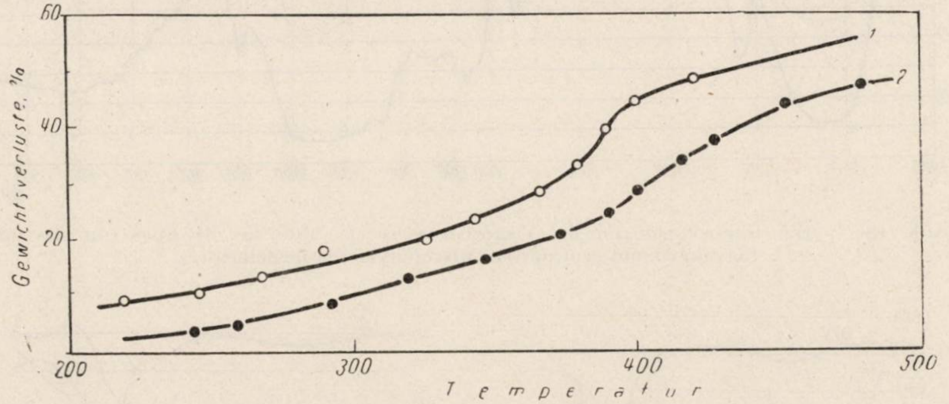


Abb. 10. — Die Abänderung der Gewichtsverluste mit der Temperatur : *1*, Homopolymer ; *2*, gepfropftes Polyakrylamid.

Es ist ersichtlich, daß neben den für die Cellulose charakteristischen Banden (630, 670—680, 740, 850, 920, 1140, 1220, 1290, 1380, 1430, 1640, 2900, 3400 cm$^{-1}$) (Spektrum *1*, Abb. 11, 12) bei den gepfropften Mischpolymeren neue Banden auftreten, welche für die primäre Amidgruppe spezifisch sind u.zw. bei 1620, 1650, 1670 cm$^{-1}$ (Spektrum *2*, Abb. 11, 12).

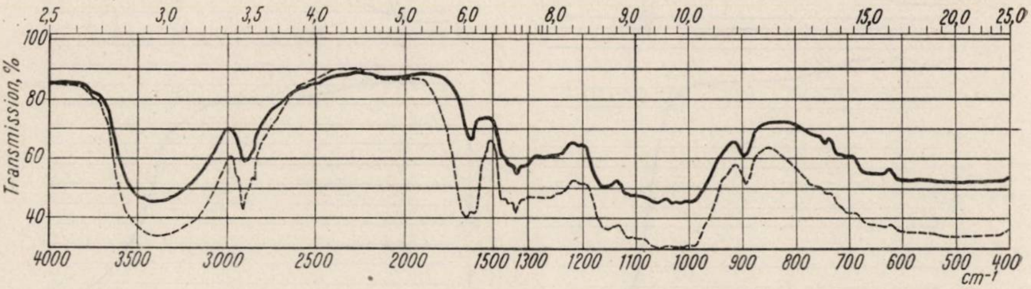


Abb. 11. — Das Infrarotspektrum der Viskosefaser (*1*) und das IR-Spektrum des mit Polyakrylamid gepfropften Mischpolymeren (*2*).

Die thermodifferentielle und thermogravimetrische Analyse der Ausgangscellulose (Viskose-Faser-Gewebe) wie auch einiger gepfropfter Produkte wird in den Derivatogrammen in Abbildung 13—16 dargestellt.

Das Studium dieser Angaben ergibt, daß der thermoxydative Abbau der unmodifizierten Stoffe durch 3 exotherme Vorgänge gekenn-

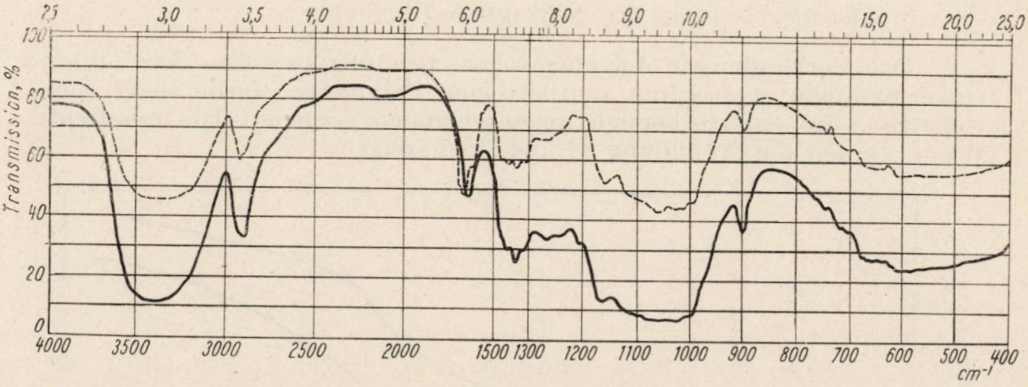


Abb. 12. — Das Infrarotspektrum des Viskosegewebes (*1*) und das IR-Spektrum des mit Polyakrylamid gepfropften Mischpolymeren desselben (*2*).

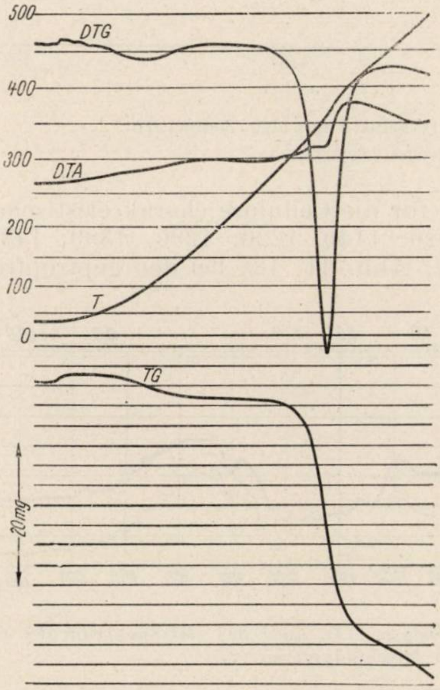


Abb. 13. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung der Viskosefaser: T = 600°, DTG = 1/15, DTA = 1/15, TG=20 mg.

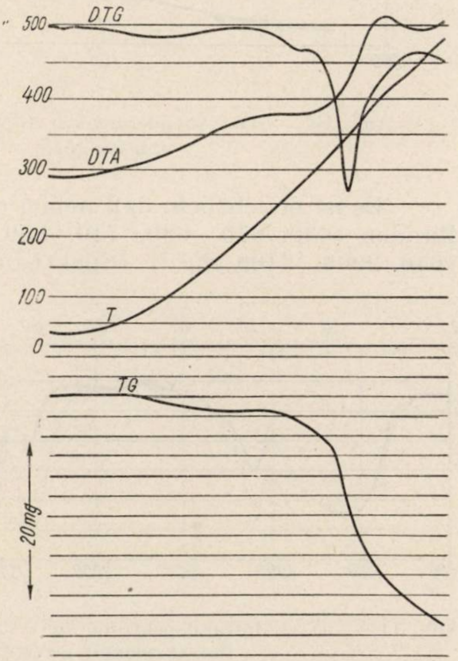


Abb. 14. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung der mit Polyakrylamid gepfropften Faser. T = 600°, DTG = 1/15, DTA = 1/15, TG = 20 mg.

zeichnet ist. Der erste zwischen 40—260° mit einer Höchstgeschwindigkeit bei 170°, der zweite zwischen 290—350° mit einem Maximum bei 320° und der letzte zwischen 350—460° mit einem deutlichen Maximum bei 410° (Abb. 13, 15).

Bei den gepfropften Zellstoffen handelt es sich dank des Auftretens der strukturellen Veränderungen nur um zwei exotherme Vorgänge, welche durch dieselben Höchstwerte (170 und 410°) charakterisiert sind.

Aus der Literatur ist bekannt,[4] daß durch die Erhitzung von Zellstoff über 180° hinaus, ein stufenweiser Abbau stattfindet, durch welchen der Polymerisationsgrad herabgesetzt wird und die physikalisch-mechanischen Kennziffern der Fasern sinken. Bei Temperaturen über 250° findet eine intensive Zerstörung der Cellulose statt, die von weitgehenden chemischen Veränderungen begleitet ist.

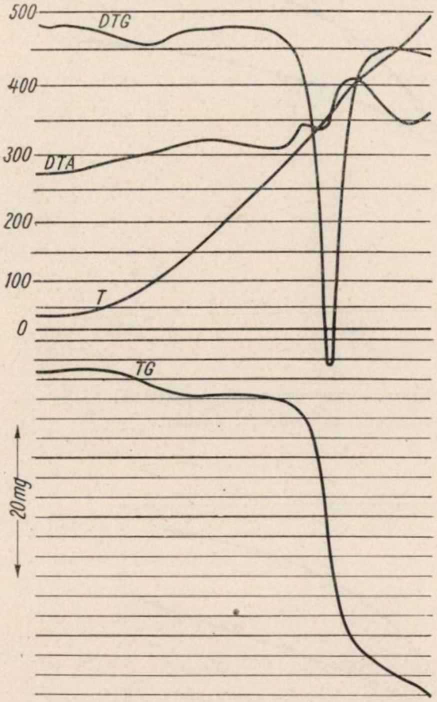


Abb. 15. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung des Viskosegewebes : T = 600°, DTG = 1/10, DTA = 1/10, TG = 20 mg.

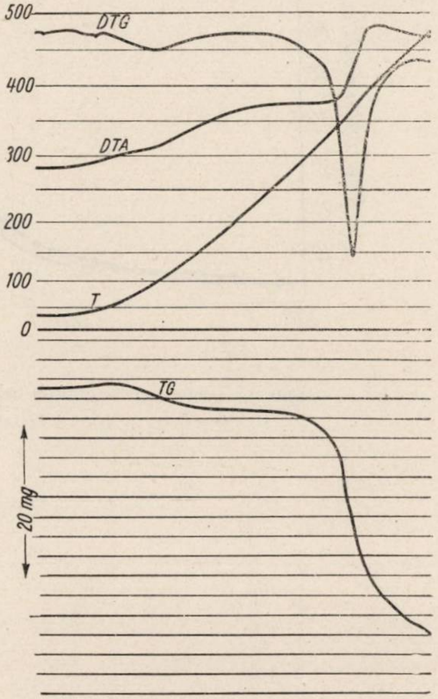


Abb. 16. — Das Thermogramm der thermooxydativen Zersetzung des mit Polyakrylamid gepfropften Gewebes : T = 600°, DTG = 1/55 ; DTA = 1/55 ; TG = 20 mg.

Aufgrund der TG-Kurven aus Abbildung 13–16 wurden die Gewichtsverluste bei verschiedenen Temperaturen für die studierten Produkte berechnet, wobei man die Werte aus Abbildung 17 und 18 erhielt.

Man beobachtet, daß die Ausgangstoffe (Faser und Gewebe) einen Gewichtsverlust von höchstens 75,5%, bzw. 83,5% bei der experimentierten Höchsttemperatur aufweisen (Abb. 17, Kurve *1*; Abb. 18, Kurve *1*), während die durch Pfropfen veränderten Zellstoffe im selben Temperaturbereich durch Gewichtsverluste von 59 bzw. 65 % gekennzeichnet sind (Abb. 17, Kurve *2*; Abb. 18, Kurve *2*).

---

[4] Z. A. Rogovin und N. N. Sorygina, ,,Chimia celulozei şi a substanţelor însoţitoare'' Ed. Tehnică. Bukarest, 1958, p. 249 (Übersetzung a.d. Russischen).

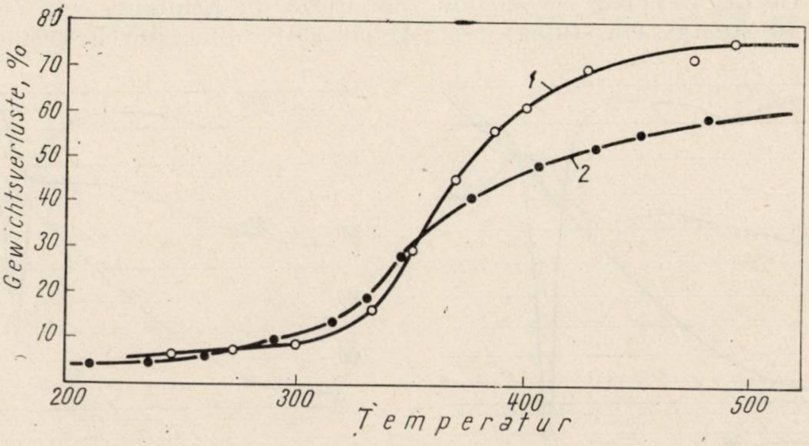


Abb. 17. — Die Abhängigkeit der Gewichtsverluste von der Temperatur.
*1*, Viskosefaser; *2*, der mit Polyakrylamid gepfropfte Mischpolymer derselben.

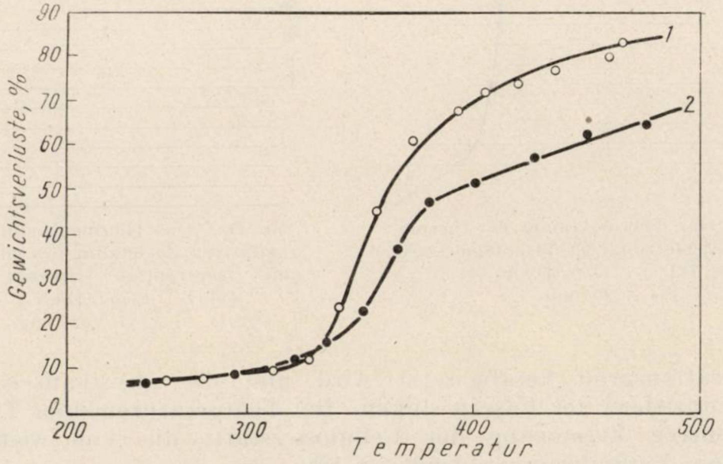


Abb. 18. — Die Abhängigkeit der Gewichtsverluste von der Temperatur.
*1*, Viskosegewebe; *2*, der mit Polyakrylamid gepfropfte Mischpolymer derselben.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit jenen aus Abbildung 10 ergibt, daß die thermische Beständigkeit der gepfropften Mischpolymeren durch die Verzweigung der Cellulose mit dem zur Pfropfung verwendeten synthetischen Polymer erhöht wird.

Die Pfropfprodukte, die durch das Vorhandensein von primären, beim Pfropfvorgang eingeführten Amidogruppen charakteristisch sind, verbessern gleichzeitig ihr Färbungsvermögen durch saure Farbstoffe. Es wurden Versuche mit folgenden Farbstoffen angestellt: Säurerot G, Säureblau A, lichtbeständiges Säuregelb, Säureorange. In allen Fällen wurden gute Ergebnisse erzielt.

Bei einigen Pfropfprodukten wurde die Veränderung der Reißfestigkeit und der Dehnung in Abhängigkeit von der durch die Pfropfung eingeführten Menge Polymer verfolgt (Tabelle 6).

*Tabelle 6*

**Physikalisch-mechanische Kennziffern der mit Polyakrylamid gepfropften Viskosefaser*)**

| Lfd. Nr. | Zusammensetzung des gepropften Mischpolymeren | | Reißfestigkeit | Dehnung |
|---|---|---|---|---|
| | Polyakrylamid % | Zellstoff % | gf/Faser | % |
| 1 | — | 100 | 9,50 | 24,25 |
| 2 | 4,58 | 95,42 | 8,96 | 24,55 |
| 3 | 5,36 | 94,64 | 9,24 | 24,65 |
| 4 | 7,50 | 92,50 | 9,38 | 25,05 |
| 5 | 9,69 | 90,31 | 9,80 | 25,20 |
| 6 | 10,90 | 89,10 | 10,10 | 25,40 |

*) Arbeitsbedingungen: Temperatur = 100°; Monomerenkonzentration = = 5%; Ozonisierungsdauer = 8,5 Std.: Polymer: Monomerverhältnis = 1 : 20

Bemerkenswert ist dabei, daß die Reißfestigkeit in einem gewissen Maße bei kleinen Pfropfzeiten sinkt, wenn wahrscheinlich der durch die Ozonisierung verursachte Abbau nicht genügend durch den Verzweigungsvorgang ausgeglichen wird, wobei man nachträglich eine Verbesserung derselben verzeichnet.

Ähnliche Ergebnisse erhielten auch andere Autoren bei der Pfropfung von Zellstoff mit anderen Monomeren, sowie durch andere Methoden.[5,6]

Die Dehnung wächst proportional zur Menge des durch Pfropfung chemisch gebundenen Polymeren.

## IV. DER PFROPFUNGSMECHANISMUS

Durch die Einwirkung von Ozon auf das Cellulose-Makromolekül erscheinen neue funktionelle Peroxid- und Hydroperoxidgruppen. Die Bildungswege dieser Gruppen, wie auch der Makroradikale wurden früher aufgezeigt [1] und auch von anderen Autoren betont. [7]

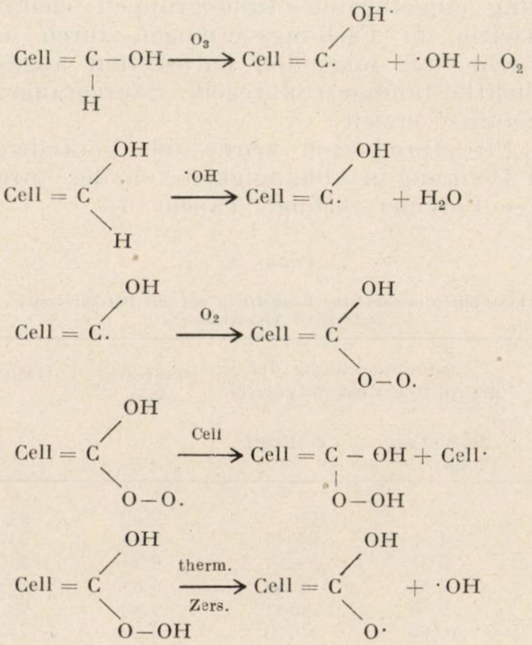
---

[5] H. H. St. Mard, C. Hamalainen und A. S. Cooper, *Amer. Dyestuff Reporter*, **56**, 136 (1967).

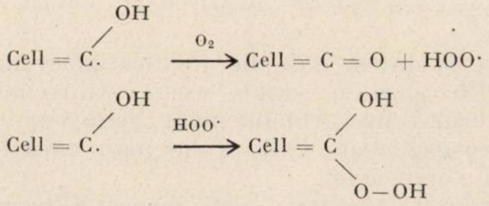
[6] H. F. Prahl, H. Tavey und C. E. Unterwood, *Textile Res. J.*, **36**, 245 (1966).

[7] A. A. Katai und C. Schuerch, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 2683 (1966).

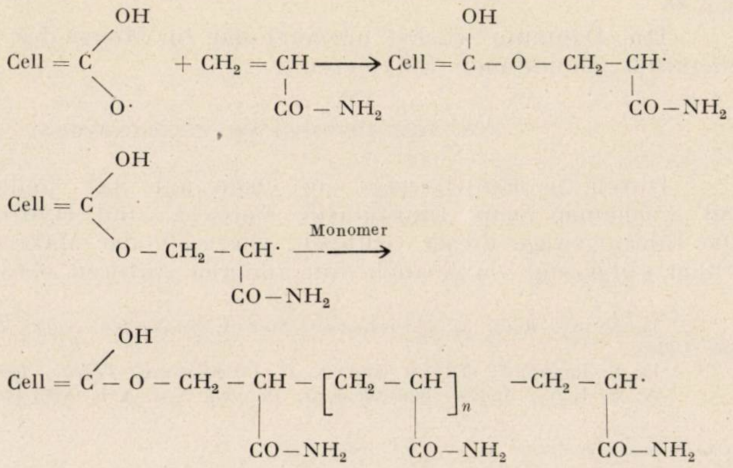
Die Auslösung:



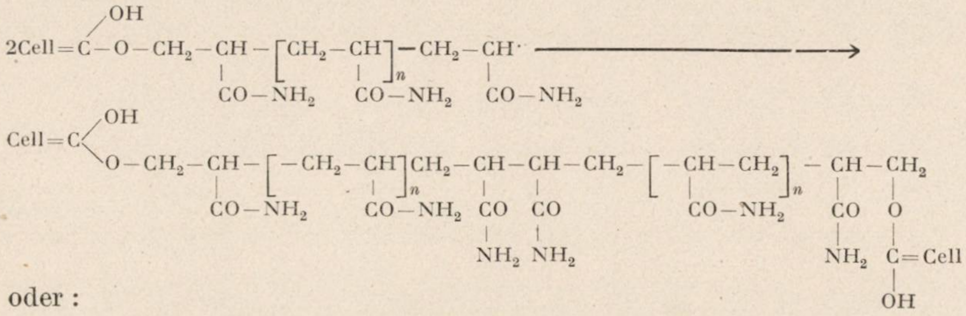
oder



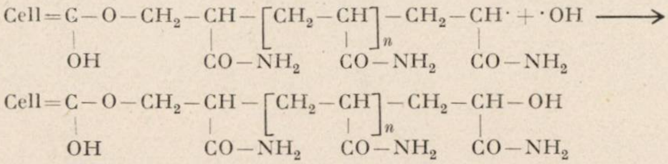
Kettenwachstum:



Unterbrechung der Kette :



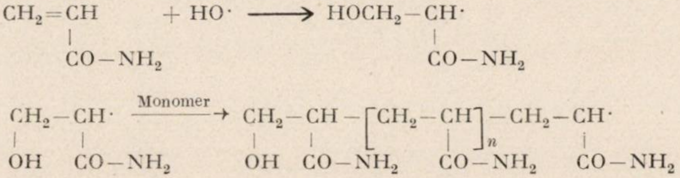
oder :



$$\underset{OH}{\mathrm{Cell}{=}C}-O-CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}-\left[CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}\right]_n-CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH^{\cdot}}+{}^{\cdot}OH\longrightarrow$$

$$\underset{OH}{\mathrm{Cell}{=}C}-O-CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}-\left[CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}\right]_n-CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}-OH$$

Die Auslösung der Homopolymerisation geht folgendermaßen vor sich:



$$\underset{CO-NH_2}{CH_2{=}CH}+HO^{\cdot}\longrightarrow HOCH_2-\underset{CO-NH_2}{CH^{\cdot}}$$

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{CO-NH_2}{CH^{\cdot}}\xrightarrow{\text{Monomer}}\underset{OH}{CH_2}-\underset{CO-NH_2}{CH}-\left[CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH}\right]_n-CH_2-\underset{CO-NH_2}{CH^{\cdot}}$$

## V. SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Es wurde die Pfropfung von Polyakrylamid auf regeneriertem Zellstoff vom Viskosetypus (Faser und Gewebe) durchgeführt.
2. Es wurde festgestellt, daß der Pfropfungsgrad nach Maßgabe der Zunahme der Pfropfdauer und der Ozonisierung, der Temperatur und der Konzentration des Monomeren steigt.
3. Es wurde die Länge der gepfropften Polyakrylamidketten berechnet und die Wechselbeziehung zwischen dem Polymerisationsgrad der Verzweigung und dem in Nebenvorgängen gebildeten Homopolymeren, sowie auch die Verteilung derselben auf der Trägerkette, festgestellt.
4. Die Kennzeichnung der gepfropften Mischpolymeren wurde durch Infrarotspektroskopie, durch thermoxydative Zersetzung, durch Feststellung des Färbevermögens mit sauren Farbstoffen und einiger physikalisch-mechanischer Kennziffern durchgeführt.
5. Die Pfropfung von Polyakrylamid auf regenerierten Zellstoff wurde durch einen verketteten Radikalmechanismus, durch Zersetzung der durch Ozonisierung erhaltenen Hydroperoxidgruppen bestimmt.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 793–807 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13** 809–818 (1968)

# CONTRIBUTIONS TO THE EXPLANATION OF THE UREA-FORMALDEHYDE MONOMER AND POLYMER STRUCTURE. II

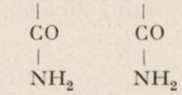
I. GAVĂT, VICTORIA KENYEREȘ-URSU and C. STOICESCU

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Dumbrava Roșie, 23

*Received November 27, 1967*

The present paper showed that the dimethylol urea is a mixture of isomer substances containing $CONH_2$ and $CH_2OCH_2OH$ groups in their molecule. This fact is in contrast with the symmetric structure admitted up to now ($HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$). The mono- and dimethylol urea polymer structure respectively is not significantly varying function of the preparing conditions. In IR spectra of these polymers the characteristic band for the $CONH_2$ group is not appearing and this fact has been explained by the existence of the associated NH groups due to the intermolecular hydrogen bonds. Both for the mono and for the dimethylol urea polymers the structure cannot be expressed by only one chemical formula, as indicated by other authors.

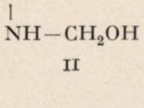
In the previously published paper[1] concerning the urea-formaldehyde polymer structure we came to the conclusion that several methylene-diurea units exist in these polymer chains.



$$-N(CONH_2)-CH_2-N(CONH_2)-$$

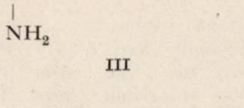
I

The formation of type I unit is easy to understand in the case of monomethylol urea (MMU) polymers, but the same thing cannot be alleged in the case of dimethylol urea (DMU) polymers, as DMU may have structures II, III, IV :



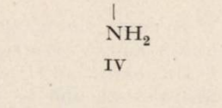
$$NH(CH_2OH)-CO-NH-CH_2OH$$

II



$$NH_2-CO-NH-CH_2-O-CH_2OH$$

III



$$HOH_2C-N(CH_2OH)-CO-NH_2$$

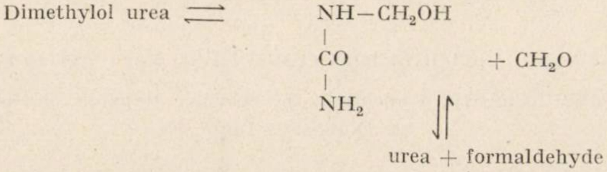
IV

---

[1] I. Gavăt, O. Butufei, C. Stoicescu and V. Kenyereș-Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 599–610 (1968).

It appeared then necessary to specify the real DMU structure in solid state. As the urea-formaldehyde polymers are usually prepared in aqueous solution, it was necessary to know in which form are the monomers reacting, taking into account the (A, B) equilibria established in terms of the concentration of the monomer solutions, pH and working temperature.

$$H_2N-CO-NH-CH_2OH \rightleftarrows NH_2-CO-NH_2+CH_2O \qquad (A)$$

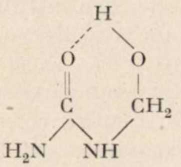


$$\text{Dimethylol urea} \rightleftarrows \begin{array}{l} NH-CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + CH_2O \qquad (B)$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$\text{urea} + \text{formaldehyde}$$

The MMU and DMU structure was studied by Becher[2] through infrared spectroscopy. The known MMU structure was confirmed by this author and he indicates the MMU structure (V) as most likely due to the existence of some hydrogen bonds.



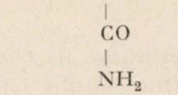
V

As concerns the DMU, he states that this monomer has the II symmetrical structure.

The explanation of the urea-formaldehyde polymer structure has been attended to by several authors who may be divided into two groups, i.e. :

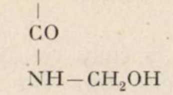
a) Smets and Borzee,[3] de Jong and de Jonge,[4] who suggest a structure with short side chains and free amino groups (VI and VII), and

b) Staudinger and Wagner,[5] Zigeuner and coll.,[6] who defend the VIII linear structure without side chains, both for MMU and DMU polymers.



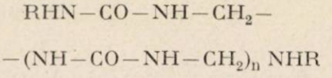
$$\begin{array}{l} -(CH_2-N-)_n \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NH_2 \end{array}$$

VI



$$\begin{array}{l} -(N-CH_2-)_n \\ \;\; | \\ CO \\ \;\; | \\ NH-CH_2OH \end{array}$$

VII



$$\begin{array}{l} RHN-CO-NH-CH_2- \\ -(NH-CO-NH-CH_2)_n\,NHR \end{array}$$

VIII

$R=H$ or $CH_2OH$

To contribute to the explanation of these polymers' structure both monomers were prepared in a pure state and also as polymers out of these monomers as well as directly from urea and formaldehyde. The polymers have been separated from the reacting mixture only after the polycondensation reaction was over. The monomers and polymers were characterized through infrared spectra.

---

[2] H. I. Becher, *Chem. Ber.*, **89**, 1951 (1956).

[3] G. Smets and A. Borzee, *J. Polymer Sci.*, **8**, 371 (1952).

[4] J. J. De Jong and J. de Jonge, *Rec. Trav. chim.*, **72**, 139, 207, 1027 (1953).

[5] H. Staudinger and K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **12**, 168 (1954).

[6] G. Zigeuner, R. Pitter, H. Berger and H. Rauch, *Monatsh.*, **86**, 165 (1965); G. Zigeuner, R. Pitter and H. Rauch, *Monatsh.*, **86**, 173 (1965).

## RESULTS AND DISCUSSION

From the MMU infrared spectrum shown in figure 1 it results that this monomer has characteristic absorption bands for the groups existing in the normal and V chelated structure, as proved by Becher and in addition the 1050 $cm^{-1}$ absorption band which (see [7]) we assign to the etheric group of the III structure existing as impurity in the MMU.

As concerns the DMU structure, Becher states for the DMU only the II symmetrical structure as the characteristic band for the $NH_2$ group is not appearing in the IR spectrum and its non existence is also confirmed by the DMU deuteration.

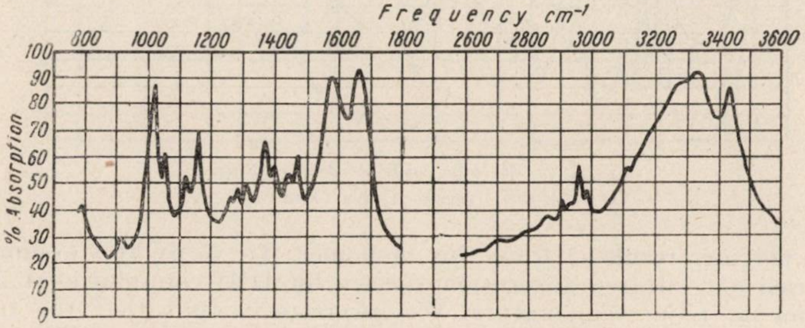


Fig. 1. — IR spectrum of monomethylolurea.

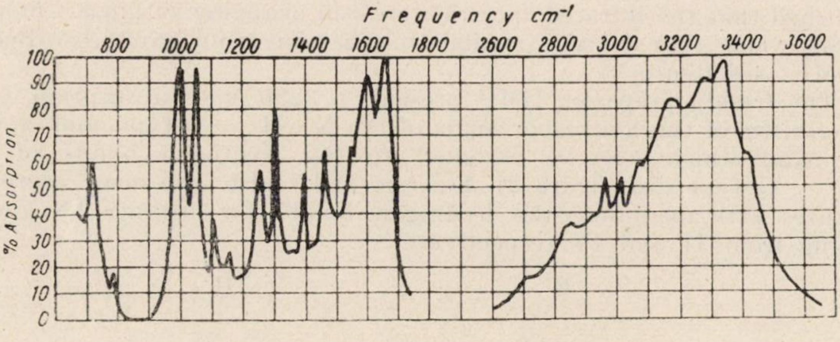


Fig. 2. — IR spectrum of dimethylolurea.

From the DMU infrared spectrum we carried out and which is illustrated in figure 2, the existence of the 1600, 3180 and 3350 $cm^{-1}$ absorption bands however results, bands which are characteristic of the $NH_2$ group from $CONH_2$ in solid state. One sees also the absorption band for the 1050 $cm^{-1}$ etheric group. It follows that the DMU has the III structure likely in a mixture with the II and IV structures. This difference between the DMU structures, which is visible in the infrared absorption spectra Becher and we carried out, led us to the idea that Becher has not worked with a pure DMU, but with a small molecular weight polymer resulting from this monomer. To verify this assumption we carried out infrared absorption spectra for DMU samples kept a certain time at room temperature. We ascertained thus that the freshly prepaired DMU infrared spectrum was different from the DMU samples kept for 3 or 4 weeks. By verifying a longer time the DMU samples we established that the infrared spectra were still changing within a 4 months interval when they became similar to the spectrum given by Becker for DMU (see figure 3).

---

[7] J. Haslam and H. Willis, "Identification and Analysis of Plastics", Iliffe Books Ltd., London, 1965, p. 245.

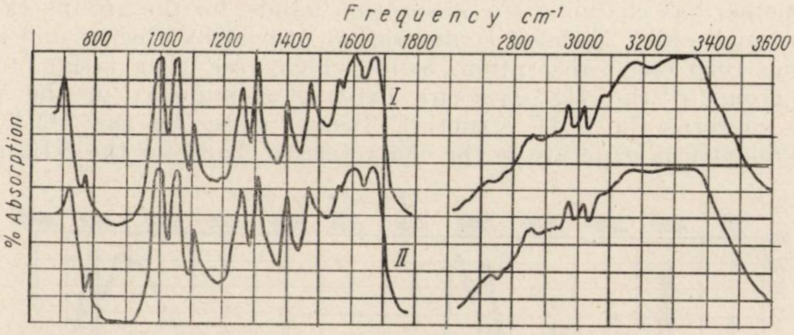
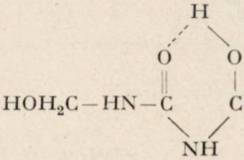
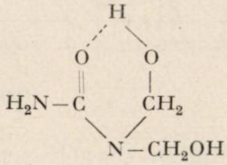


Fig. 3. — IR spectrum of dimethylolurea.
I, after 1 month; II, after 4 months.

The freshly prepared DMU presents a 3290 $cm^{-1}$ absorption band characteristic of the hydrogen bonds of the N—H... O type and a 3430 $cm^{-1}$ band which may be assigned to the hydrogen bonds of the O—H... O type (see figure 2). For the DMU also one may represent structures with intramolecular hydrogen bonds, for instance IX and X resulting from II and IV respectively.



IX



X

As mentioned before it results that the MMU and DMU are not unitary substances with a single structure, even in solid state. In aqueous solution, as per the (A) and (B) equilibria, the situation becomes even more complicated, i.e. just in the reactions leading to the polymer formation. Such equilibria have been determined by various authors and table 1 lists the values for the free formaldehyde which were found by others and those we found for the MMU and DMU. One sees that the free formaldehyde content varies within large ranges reaching the highest values at a lower pH.

*Table 1*

**Content of free formaldehyde in MMU and DMU aqueous solutions**

| | Conc. % | pH | Temp. °C | Time | Free $CH_2O$ % | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Monomethylol-urea | 0.9 | 3.96 | 25 | 35—50 min | 3—4.5 | 4 |
| | 40 | — | 50 | 60 min | 14 | 5 |
| | 0.5 | 7 | 25 | 7 days | 4.43 | Our results |
| | 0.5 | 7 | 25 | 14 days | 7.71 | |
| | 16 | 7 | 25 | 2 days | 1.14 | |
| Dimethylol-urea | — | acid | 25 | 24 hrs | 18 | 3 |
| | — | acid | 65 | 30 min | 20.5 | 3 |
| | 60 | — | 50 | 60 min | 14 | 4 |
| | 0.5 | 7 | 25 | 2 min | 2.79 | Our results |
| | 0.5 | 7 | 25 | 24 hrs | 5.23 | |
| | 18 | 7 | 25 | 2 min | 13.5 | |
| | 18 | 7 | 25 | 24 hrs | 19.75 | |

The large quantity of formaldehyde released in aqueous DMU solutions may be attributed also to the IV structure existence, which loses HCHO easier due to the fact that the $CH_2OH$ groups are linked to a tertiary nitrogen atom.

We ascertained in fact that the DMU is releasing formaldehyde even in solid state at room temperature, fact that might be one of the causes leading to the altering in the DMU infrared spectrum after some time of storage.

The IV and III structures cannot be differentiated by means of the infrared spectrum as both contain the same $CO-NH_2$ and $CH_2OH$ characteristic groups.

Starting from the ascertained fact that the MMU and DMU pure monomers in aqueous solution, as well as urea and formaldehyde in an 1 : 1 or 1 : 2 molar ratio are reacting to form polymers as mixtures of substances in equilibrium, we prepared such polymers in the different conditions shown in table 2. By carrying out the IR spectra of these polymers we ascertained that the MMU polymers, as well as those of the 1 : 1 molar ratio urea-formaldehyde practically show almost the same absorption bands, as one may see in figure 4, although the conditions for obtaining them are so different. The same likeness exists also for the DMU polymer spectra, which are however different from the U + F polymer of the 1 : 2 molar ratio (Figure 5).

One notes however that the absorption band for the $CO-NH_2$ group appears for none of the before mentioned polymers. Or, such a group should have to exist at least for the MMU and urea-formaldehyde (1 : 1 molar ratio) polymers if the polymer structure had been of the VI type. In a lesser degree it should have appeared also in the DMU or

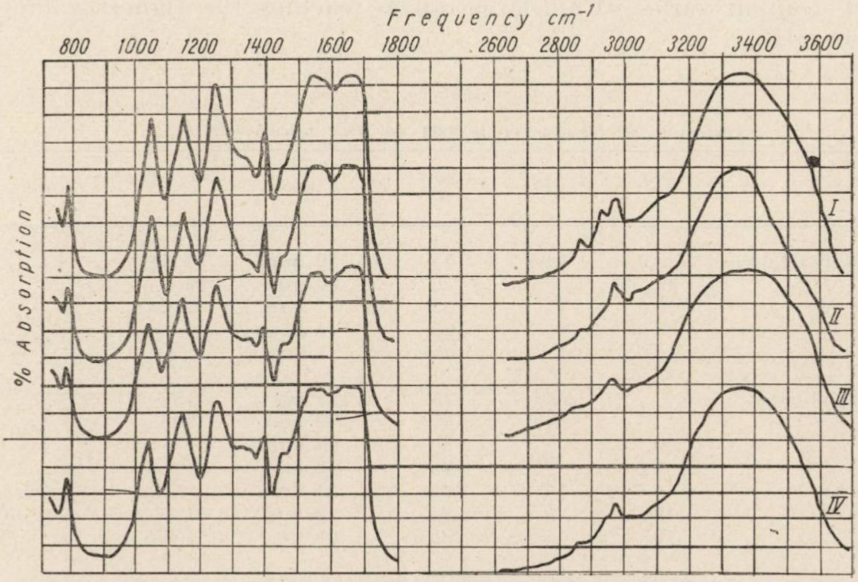


Fig. 4. — IR spectra of monomethylolurea polymers.

I, acetic acid polycondensation; II, ammonium chloride polycondensation; III, ethyl alcohol polycondensation; IV, Staudinger method of polycondensation.

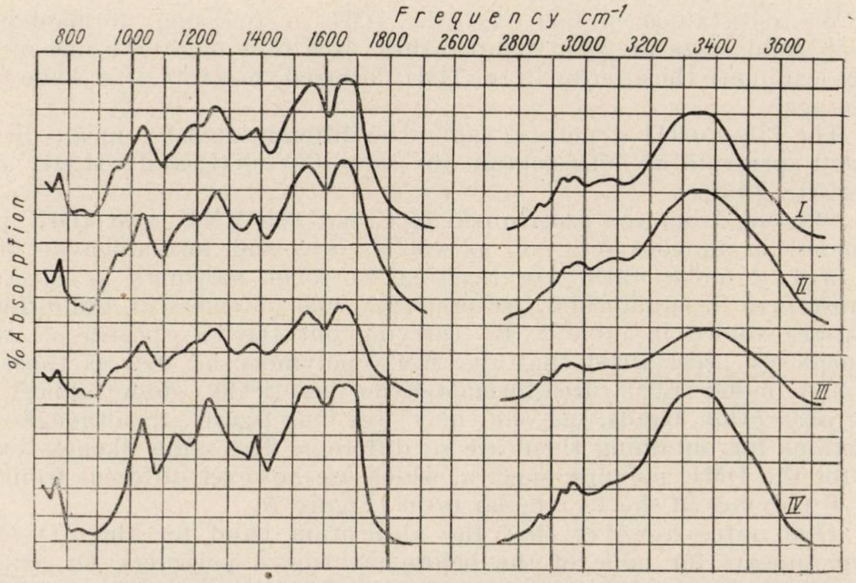


Fig. 5. — IR spectra of dimethylolurea polymers.

I, acetic acid polycondensation; II, ammonium chloride polycondensation; III, ethyl alcohol polycondensation; IV, Staudinger method of polycondensation.

urea-formaldehyde (1 : 2 molar ratio) polymer spectra considering the MMU formation at equilibrium from DMU, as already discussed.

All the polymer IR spectra (see figures 4 and 5) show the 1050 $cm^{-1}$ characteristic band of the $CH_2OCH_2$ group which was found also in the IR spectrum of the DMU and MMU respectively.

The exclusive existence of the VIII structure seems to be unlikely taking into consideration the conclusions we arrived at in work [1] based on the pyrolysis of the MMU and DMU polymers or of those of urea-formaldehydes. For this reason we consider that the VI and VII structures are more likely and the fact that the characteristic bands of the $CONH_2$ group are not appearing in the IR spectrum of the polymers would be due to their obscuring by intermolecular hydrogen bonds of the N–H . . .O or N–H . . .N type visible in the IR spectra (figures 4 and 5) through the wide absorption band over the 3200–3500 $cm^{-1}$ range.

The O–H . . .O hydrogen bonds giving absorption bands practically in the same range (3200–3400 $cm^{-1}$) should be surely less visible since the OH groups have reacted to form the polymer chains as per the following reaction :

$$R_1-NH_2+HO-CH_2-NH-R_2 \rightarrow R_1-NH-CH_2-NH-R_2 + H_2O$$

We think that for explaining these poylmers' structure a further step might be taken by using the deuterated formaldehyde and the $^{15}N$ urea for the polymer synthesis.

## EXPERIMENTAL

### A. *Preparation of monomers*

The monomethylol-urea and dimethylol-urea have been prepared according to Scheibler and co-workers [8] method.

The monomethylol-urea and dimethylol-urea water solution obtained, was vacuum concentrated over concentrated sulfuric acid and filtered in order to remove the eventual small quantities of polymers formed, the solution being completely evaporated again in vacuum over $H_2SO_4$. The resulting solid product was redissolved in a small quantity of water (not quite until total dissolution) so as to remove the non-reacted urea which is more soluble in water than the monomethylol-urea and dimethylol-urea respectively. It goes without saying that a small quantity of monomer is lost together with the urea, but thus a quite pure compound is obtained. This was filtered and vacuum dried over $P_2O_5$ at room temperature.

The monomer purity control was carried out through the melting point and elemental analysis.

### B. *Monomethylol-urea and dimethylol-urea polymers*

The MMU and DMU polymers were obtained by 3 methods :

a) in 96 per cent ethyl alcohol by heating ; b) in aqueous solution with acetic acid and c) in aqueous solution with $NH_4Cl$.

---

[8] H. Scheibler, F. Trostler and F. Scholz, *Angew. Chem.*, **41**, 1305 (1928).

*Table 2*

**Conditions of polymer preparation**

| Polymer no. | Monomer moles | Condensation agent moles/mole monomer | Temperature °C | Time | pH |  | Free $CH_2O$ at the end of polymerization moles/mole monomer | Insoluble polymer % | M. p°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  |  |  | initial | final |  |  |  |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | Monomethylolurea 1 mole (9 % alcohol solution). | Traces of $CH_3COOH$ | 78 | 2 hrs | 5.5 | 6.4 | 0.044 | 13.8 | 260–264 |
| 2 | Monomethylolurea 1 mole (40 % aqueous solution). | Glacial $CH_3COOH$ 7.5 moles | room | 24 hrs | 1.5 | 1.6 | 0.010 | 71.1 | 264–289 |
| 3 | Monomethylolurea 1 mole (16 % aqueous solution). | $NH_4Cl$, 1 mole 25 % aqueous solution. | room | 7 days | 6 | 2.6 | — | 93.3 | 274–280 |
| 4 | Dimethylolurea 1 mole (9 % alcohol solution) | Traces of $CH_3COOH$ | 78 | 2 hrs | 5 | 6.5 | 0.144 | 23.6 | 234–238 |
| 5 | Dimethylolurea 1 mole (40 % aqueous solution) | Glacial $CH_3COOH$ 7.5 moles | room | 24 hrs | 1.4 | 1.4 | 0.244 | 38.4 | 273–293 |
| 6 | Dimethylolurea 1 mole (7 % aqueous solution) | $NH_4Cl$, 1 mole (25 % aqueous solution). | room | 7 days | 6.5 | 1.6 | — | 58.3 | 263–273 |
| 7 | Urea : $CH_2O$ 1 : 1 | HCl 37 % 0.4 ml | room | 3 hrs<br>24hrs | 3<br>3 | 3<br>3 | 0.016 | 27.1<br>42.2 | 278–287<br>254 |
| 8 | Urea : $CH_2O$ 1 : 2 | HCl 37 % 10 ml | room | 2 hrs | 1.1 | 1.1 | 0.602 | 47.6 | 264 |

The working conditions and experimental results are given in table 2. For all these performed experiments the polymerization time was considered up to the end of the polymerization reaction, i.e. until no insoluble products form in the reaction medium. After the end of the reaction, the polymers were washed with large quantities of water so as to remove all the lower condensation products (water soluble), as well as the urea resulting from the MMU and DMU equilibrium in water solution. These are the reasons why the polymer yields are in some cases very small, as they are related only to the insoluble products. The product resulting after reiterated water washings was finally vacuum dried at room temperature over $P_2O_5$.

a) *Condensation in ethyl alcohol*

The experiments were carried out in 96 per cent ethyl alcohol containing acetic acid traces having the pH = 5...6. The quantity of alcohol used (shown in table 2) did not completely dissolve the monomer at room temperature, but only on boiling it passed wholly into solution. For MMU, the polymer started to precipitate after about 1 hour of boiling. The whole quantity of polymer was completely precipitated after another heating hour. The precipitation started sooner for DMU and the yields were higher. The polymer was filtered, washed and dried.

b) *Condensation in aqueous solution with acetic acid*

Scheibler and co-workers [8] mention that they have dissolved MMU in glacial acetic acid, noticing several hours later the deposition of a precipitate to whom they assigned a polymethylene-urea structure, having a polymerization degree of 12. The yield thus obtained is however very small. This is why we have worked in monomer aqueous solutions by adding the acetic acid quantity shown in table 2. For MMU an exothermal reaction took place, accompanied by an abundant precipitation. The formation of insoluble product was nevertheless completed after 24 hours. With DMU, even after 48 hours the precipitation did not occur, as the yielded polymer is soluble in the reaction medium. In order to isolate the polymer, the neutralization was therefore carried out under stirring and cooling with a 40 per cent NaOH solution.

The MMU and DMU polymers were filtered and water washed up to the neutral reaction.

c) *Condensation in aqueous solution with ammonium chloride*

An ammonium chloride aqueous solution having the quantities and concentrations shown in table 2 was added to the monomer aqueous solution. Precipitation started after a 24 to 48 hours period. The reaction was ended after about 7 days. After filtering, the product obtained was water washed up to the disappearance of the chlorine ion.

The reaction developed slower and with smaller yields for experiments carried out with a monomer : $NH_4Cl$ molar ratio = 1 : 0.5, therefore the 1 : 1 molar ratio was adopted.

It was noticed that MMU polymers precipitation starts quicker than with DMU.

## C. *Urea and formaldehyde polymers*

Polymer preparation starting from urea and formaldehyde with the 1 : 1 and 1 : 2 molar ratio was conducted according to the methods indicated by Staudinger and Wagner. [5] In their respective work it is only specified that they employed a concentrated formaldehyde solution. We have used for our experiments a 40 per cent formaldehyde solution.

The polymers were separated when working with the 1 : 1 urea/formaldehyde molar ratio, the first after 3 hours, as specified by Staudinger, and the second after 24 hours.

To obtain the urea/formaldehyde polymers with 1 : 2 molar ratio the following method given by Staudinger was used : 1 mole urea and 2 moles formaldehyde were dissolved in 500 ml. of water to which was added 10 ml concentrated HCl. The reaction time is not indicated in the work. We have maintained the mixture for 3 hours, when no more precipitation has been observed. The results are shown in table 2.

Formaldehyde determination was colorimetrically carried out with phloroglucinol, outside the ammonium chloride condensation system, when due to the presence of the $NH_4^+$ ion fixing the free formaldehyde, the determination could not be performed.

The infrared spectra were taken on a UR 10 spectrophotometer by using the KBr technique in the 700—3600 $cm^{-1}$ range.

## CONCLUSIONS

To conclude one may say that the dimethylol urea in solid state is a mixture of isomer substances. In the infrared absorption spectrum the $CH_2—O—CH_2$ groups have been identified, pleading for the III and IV structures without excluding however the existence of the II structure, up to now the only structure of the dimethylol urea.

The mono- and dimethylol urea in aqueous solution, as well as the urea-formaldehyde solutions of the 1 : 1 or 1 : 2 molar ratio are reacting to form polymers as substances mixtures and not as unitary products.

The polymers prepared out of monomethylol urea show IR spectra presenting a great similarity between them, irrespective of the obtaining conditions of the polymers. The same likeness of the IR spectra exists also for the dimethylol urea polymers obtained in different conditions. In the IR spectra of both types of polymers however the absorption band characteristic of the $CONH_2$ group evidenced for monomers is not appearing. We assign this fact to the existence of associated NH groups, which are visible in the IR spectra of the polymers due to the hydrogen bonds formed between the polymer chains. All the IR spectra of the polymers show the characteristic band of the $CH_2OCH_2$ group identified also in the IR spectra of the monomers. These facts confirm the conclusion drawn in [1] i.e. that the structure of these polymers cannot be expressed by a single chemical formula, as indicated by other authors.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 819–831 (1968)

# LATEX-SOLUTION TRANSITIONS IN POLYACRYLATE DISPERSIONS

## EFFECT OF THE NATURE OF SOLVENT ON THE TRANSITION AND ON THE STATE OF POLYACRYLATE MOLECULES IN SOLUTION

IUDIT MUREŞAN and LUCIA ZADOR

"Babeş-Bolyai" University, Faculty of Chemistry, Cluj, Str. Arany Janos, 11

*Received November 6, 1967*

New data concerning the "thickening" ("Verdickbarkeit") of poly(ethylacrylate) latexes by partial saponification and addition of EtOH, dioxane or acetone are exposed. In order to investigate this transition process, studies regarding the hydrogen bonds in water-solvent systems, as well as the influence of the nature of the solvent mixture upon the average size of soluted macromolecules were carried out. On the ground of the obtained data conclusions are presented concerning the structural transformations accompanying the transition, the influence of the solvent media upon the viscosimetric behaviour, solubility and molecular size of the partially (10%) saponified poly (ethylacrylate). The most suitable composition of the investigated systems for spreading and coating operations is also indicated.

It is known in leather industry that ethylacrylate-acrylic acid copolymer latexes may be transformed by alkalinization and ethanol addition into transparent and high viscous systems, suitable for coating and spreading operations. This phenomenon is termed "thickening" ("Verdickbarkeit").

In previous papers[1,2] we have shown that "thickening" should be attributed to the transition of ultramicroheterogeneous systems (latexes) into homogeneous solutions, and this phenomenon may be induced not only by EtOH, but also by other solvents of the polymer, mixible with water (acetone, dioxane). However, with these solvents the increase in the viscosity is not so marked. In the investigations which followed, carried out with Höppler rheoviscometer on systems differing in their thickening degree only (i.e. in their water-solvent ratio) it was found that the transition was accompanied by an interesting variation of rheological properties. This variation showed that a complicated transfor-

---

[1] I. Kertesz-Mureşan and E. Kacsó, *Stud. Univ. Babeş Bolyai Chem.*, **1**, 57 (1963),
[2] I. Kertesz-Mureşan and E. Kacsò, *Stud. Univ. Babeş Bolyai Chem.*, **1**, 69 1963.

mation occurred in the shape of macromolecules and in their supermolecular structure.

In order to obtain further information concerning these structural transformations we have studied the effect of the nature of solvent upon the rheology of the transition, upon the hydrogen bonds in the liquid medium and upon the state of solute polyacrylate molecules.

## RHEOLOGICAL STUDY OF THE TRANSITION

*Materials.* The samples consisted of : 4 ml latex (concentration 0.05 g/ml) of poly (ethylacrylate) with ~10 % carboxylic groups which were not esterified, 1 ml concentrated $NH_4OH$, 10 ml water — solvent mixture. The latex was obtained by the emulsion polymerization in methane atmosphere of a mixture containing 92.5 % ethylacrylate and 7.5 % acrylic acid. The reaction was performed at 76°, using $H_2O_2$ as initiating agent, and Mersolat Bayer (2 parts to 100 parts of monomer) as emulsifier.

The acid/ester molar ratio in the final polymer was not identical with that of the monomer mixture, because of the inegality of copolymerization constants ($r_1 = 0.3$ ; $r_2 = 2.5$) and of the possibility of partial hydrolisation at the polymerization temperature. The determination of the acidity index showed that in the final latex 1/10 of the carboxylic groups was not esterified. These groups were saponified by alcalization with $NH_4OH$, before the experiments.

*Apparatus.* Höppler rheoviscometer.

### *Results and discussion*

Subsequent verification and completion of rheological data concerning latex-solution transitions in presence of EtOH, acetone and dioxane led to the characterization of the transition rheology by the curves given in figures 1, 2 and 3.

Figure 1 represents the apparent viscosity ($\eta_{ap}$) at different deformation stresses as a function of the solvent content in the aqueous liquid medium. The $\eta_{ap}$ values have been calculated using the formula $v = \frac{0.1845}{\eta} p$, where $v$ is the deformation speed in sec.$^{-1}$, $p$ the deformation stress in gcm$^{-2}$ and 0.1845 the apparatus constant. From this figure it can be seen that during the transition $\eta_{ap}$ shows two maxima for each solvent, and none of the samples is a normal viscous fluid (for each $\eta_{ap}$ is a function of $p$).

As to the dependence of $\eta_{ap}$ upon $p$, an interesting behaviour was found in a certain transition range ($T$), situated in the proximity of the first $\eta_{ap}$ maximum. In the initial latex as well as in the final solutions a decrease in $\eta_{ap}$ with increasing $p$ was evident, according to the usual viscosity anomaly (pseudo-plasticity) caused by the orientation of asymmetrical particles in the laminar flow. Indeed outside the $T$ range the $p-v$ rheological curves may be described by the relation :

$$v = kp^m \quad \text{where } m > 1 \tag{1}$$

Therefore the initial and final systems may be characterized from a rheological viewpoint by the parameters of the logarithmic straight line :

$$\log v = \log k + m \log p \tag{2}$$

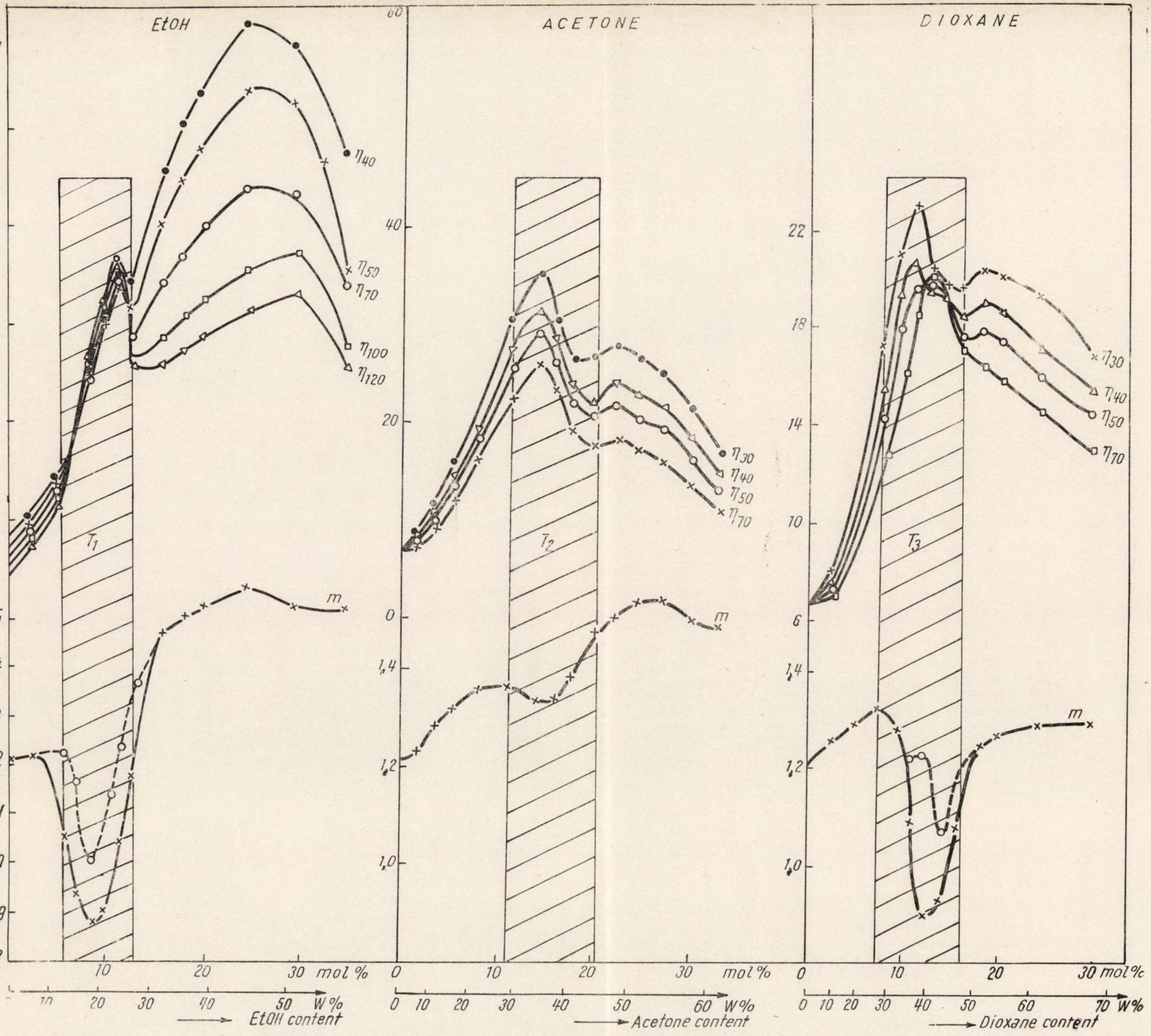


Fig. 1. — Variation of apparent viscosity and *m* coefficient during the transition with EtOH, acetone and dioxane.

The index represents the deformation stress at which the apparent viscosity was determined (in gcm$^{-2}$). The dotted curves correspond to *m* values in low stress range.

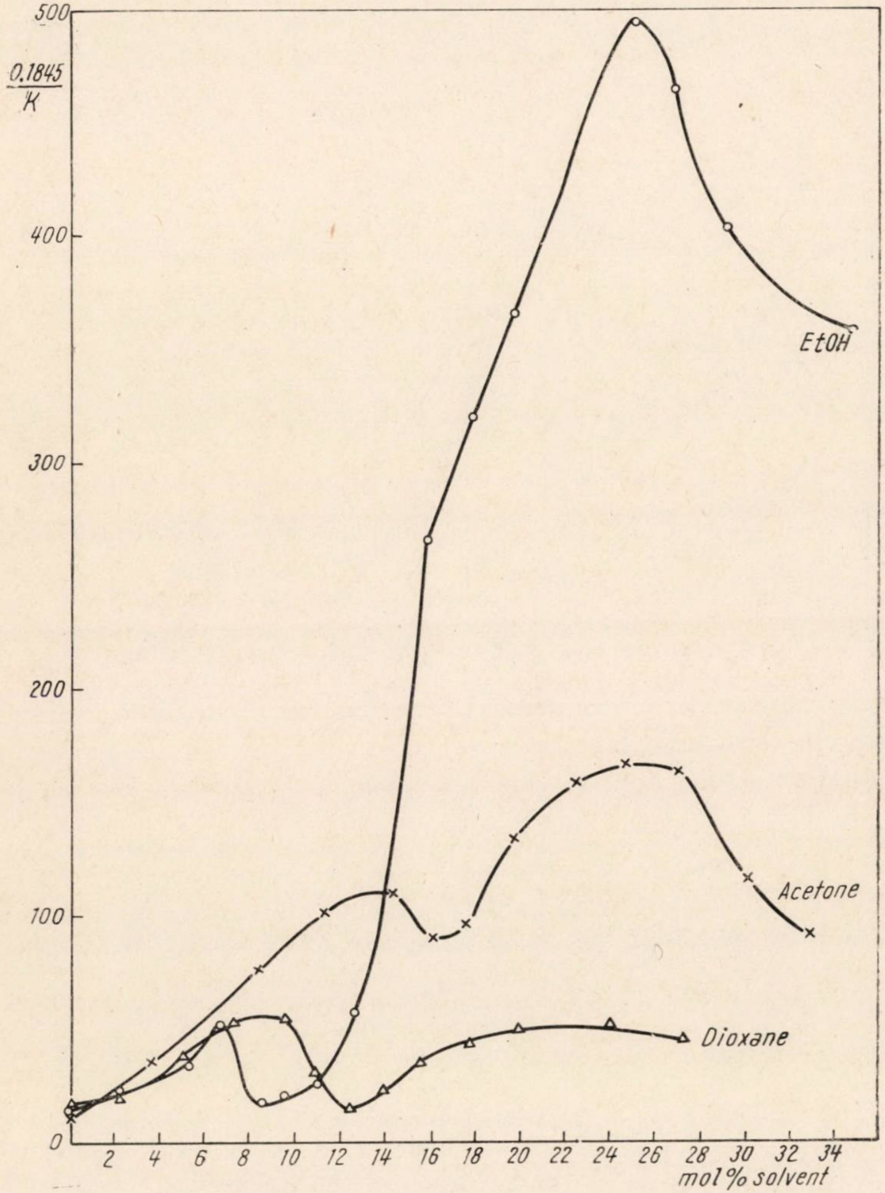


Fig. 2. – Variation of $\frac{0.1845}{k}$ parameter during the transition with EtOH, acetone and dioxane.

In the $T$ transition range (indicated in fig. 1 by hatchings) the $p-v$ curves cannot be described by equation 1. For these samples two straight lines intersecting each other were obtained in the investigated $p$ domain.

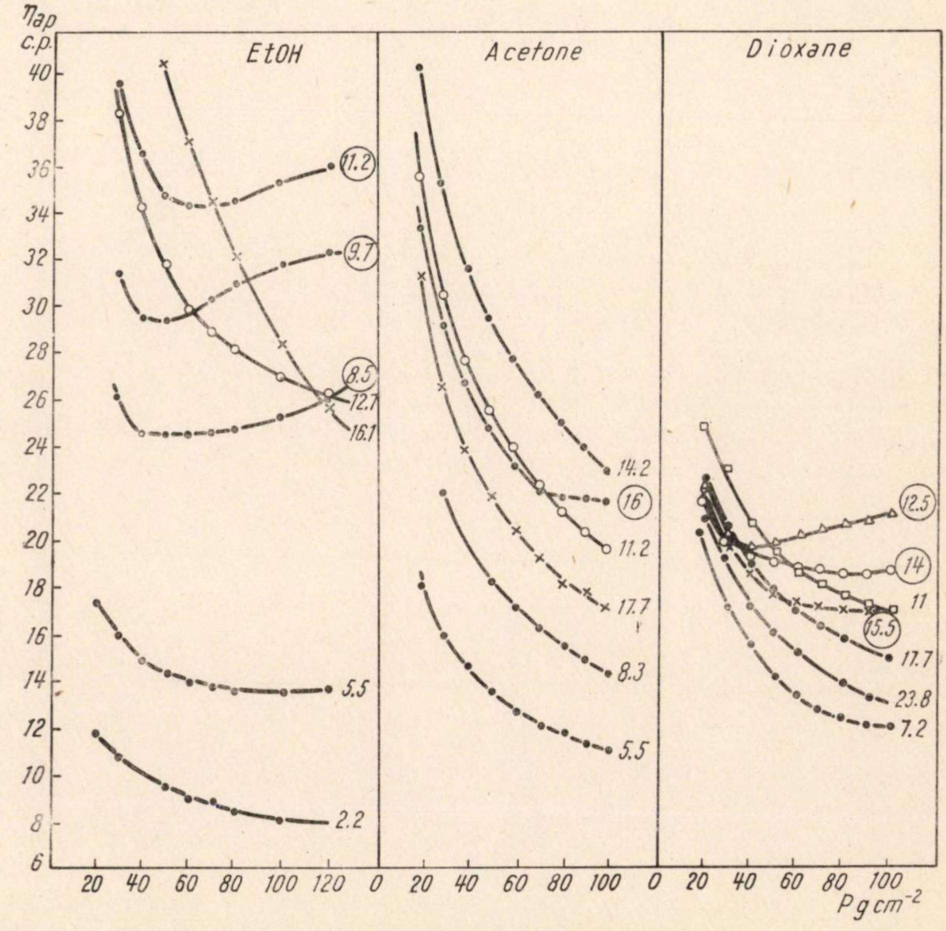


Fig. 3. — Apparent viscosity as a function of deformation stress for samples inside and outside the $T$ range.

The numbers indicate the molconcentration of solvent. They are encircled for samples belonging to $T$ range.

Consequently for a rheological characterization of these systems, more than two parameters (4 in our cases) are to be taken into consideration.

In order to describe the variation of the rheological characteristics in the whole transition range, the parameter values determined by logarithmical plotting are given in figures 1 and 2. $\frac{0.1845}{k}$ values are used instead of log $k$ due to their more evident physical meaning. Indeed for $m = 1$, $\frac{0.1845}{k} = \eta$. For the samples in the $T$ range only the parameters determined at high and middle stresses were represented with a full line, since for these $p$ values the accuracy of the determinations is higher and — as it can be seen from figure 3 — the rheological properties are the most interesting. Figure 3 illustrates the viscosity anomaly for the samples situated within and outside the $T$ range. The figure shows that outside the $T$ range all the curves are of the same type, though their slope of decrease (the orientation of particles) in the final solutions is more marked than in the initial latexes. On the contrary, within the $T$ range, in the domain of middle and high stresses the pseudoplasticity is diminished (acetone) or even substituted by an inversed viscosity anomaly i.e. dilatancy (EtOH, dioxane). So, for the samples containing 8.5, 9.7, 11.2 mol% EtOH, respectively 12.5 mol % dioxane, the apparent viscosity increases with $p$.

The study of the $m$ constant as function of the solvent concentration (fig. 1) has given the same results. During the transition with acetone, the value of $m$ within the $T$ range decreases towards $m = 1$ which characterizes the normal viscous liquids. In the case of EtOH and dioxane, the $m$ constant reaches in the $T$ range values lower than the unit. This also indicates that the pseudoplasticity of these relatively dilute transition systems is transformed into dilatancy in the range of middle and high stresses.

This unusual behaviour cannot be explained with certitude on the ground of the existing data. It is evident, that among the liquid mixtures, — being solvents for the investigated polyacrylate — the ionisation degree of the macromolecules is highest in those mixtures, which have the highest dielectric constant (i.e. which contain most water). The electrostatical repulsions between the charges may be ascribed to the impedement of the orientation in flow. However the increase in $\eta_{ap}$ with $p$ (i.e. $m$ values lower than the unit) rather indicates that the deformation stress promotes the formation of some supermicellar or supermolecular structures, probably by hydrogen bonding through water molecules.

On the other hand, in all the structural transformations which occur during the transition process, hydrogen bonding between the different components undoubtedly plays an important role simultaneously to the solubility of the polymer in the used medium, and to the frequency of the electrical charges along their chains. That is why we have further studied these factors in the light of their dependence upon the nature of the liquid media.

## HYDROGEN BONDING IN SOLVENT-WATER MIXTURES

*Principles.* Among the used components, the partially saponified poly(etyhlacrylate), the acetone and the dioxane belong to the class B according to Pimentel's classification,[3] since they have electrondonor (B) groups, lacking protondonor (A) ones. Thus in isolated state no hydrogen bonds exist in these substances. It is only in the presence of compounds containing protondonor groups (e.g. water, EtOH) that they can form such bonds.

---

[3] G. C. Pimentel, "The hydrogen bond" Reinhold, New York, 1960, p. 39.

On the other hand, EtOH and water are AB type compounds. Having protondonor as well as electrondonor groups, they associate by means of hydrogen bonds even in pure state. The hydrogen bonding energy is greater in EtOH (6.2 kcal/mol) than in water (4.5 Kcal/mol).[4] At the same time the average number of bonds per molecule is higher for water than for alcohols. At low temperatures (—183°) each water molecule participates in 4 intermolecular hydrogen bonds. This number decreases as the temperature increases, still it remains higher than 2, even at 40°. Therefore the liquid water is a branched or space-network polymer, having a mobile structure.[5] On the other hand it was shown that liquid alcohols form linear associates, the size of which decreases with increasing temperature.[4] Thus the average number of bonds per EtOH molecule is inferior to 2.

By mixing AB substances with other AB or B compounds, some of the hydrogen bonds are split while some others are formed. The relative strength and quantity of these bonds determines the sign of mixing enthalpy, and that of the deviation from Raoult's law respectively.

## *Results and discussion*

In order to establish the sign of deviation for the studied AB—AB ($H_2O$—EtOH) and AB—B ($H_2O$-acetone, $H_2O$-dioxane) binary systems, and specially the compositions at which these deviations are maximum, the physico-chemical constants existing in literature[6] were used. The deviations of the different properties (density, viscosity, boiling temperature, vapour pressure, dielectric constant, refractive index) from the ideal values corresponding to additivity were calculated. The data obtained show that the formation of all these mixtures occurs with a volume contraction and a decrease in the enthalpy, and that the highest exaltation of each property appears practically at the same water-solvent molar ratio. To illustrate these findings figures 4, 5 and 6 give the exaltation of the density and viscosity coefficients in the three types of binary systems as a function of the solvent concentration in the aqueous mixture.

The curves show that EtOH is the solvent characterized — when mixed with water — by the smallest volume contraction and the highest viscosity exaltation. This behaviour may be attributed either to the AB type of EtOH (simultaneously with the formation of hydrogen bonds between EtOH and water molecules a split of some EtOH—EtOH and water-water bonds also takes place) or possibly the size of the water-

---

[4] L. Pauling, "Priroda khimicheskoi sviazi", Goskhimizdat, 1947, p. 279.

[5] E. H. Grant, *J. Phys. Chem.*, **26**, 1575 (1957).

[6] J. Timmermans, "The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", Interscience Publishers, New York, 1960, p. 12—16, 34, 42—46, 176, 187, 192, 196, 200, 202.

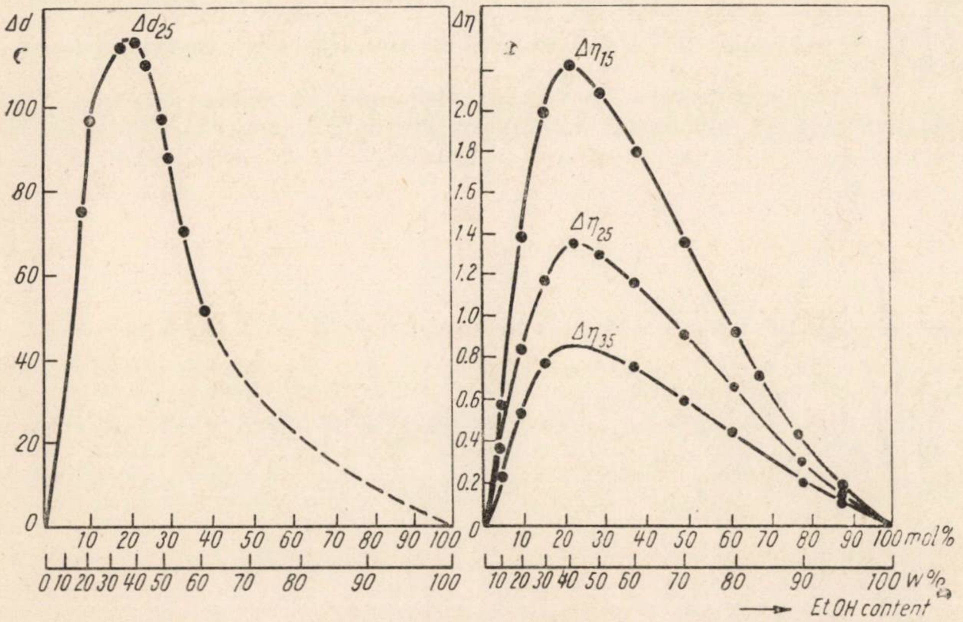


Fig. 4. — Deviation of density and viscosity from additivity in $H_2O$-EtOH systems, as a function of the composition.

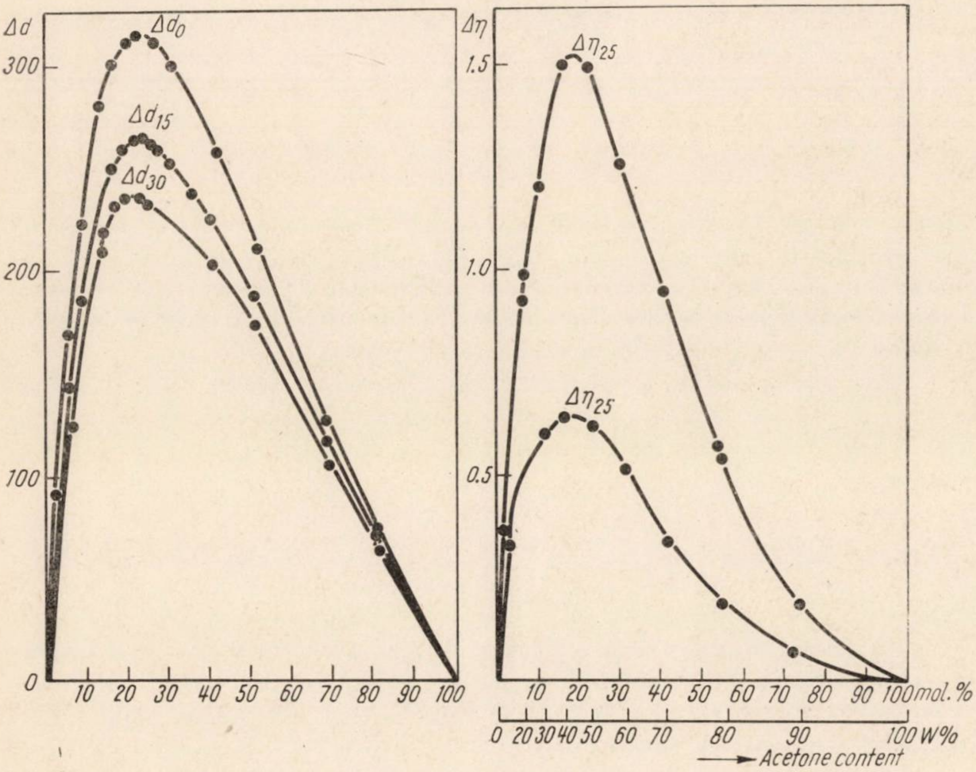


Fig. 5. — Deviation of density and viscosity from additivity in $H_2O$-acetone systems, as a function of the composition.

EtOH associates is greater than that of the associates formed with the other solvents.

Further the results show that although the deviations from the ideal mixing are decreasing with increasing temperature and even in the case of great differences between the numeric values established by the different authors, the compositions corresponding to maximum deviations are practically independent of the temperature and solvent nature and equal to about 20 mol % for each investigated case. It occurs that the most extensive hydrogen bonds corespond to the ratio 4 molecules water—1 molecule solvent (EtOH, acetone, or dioxane).

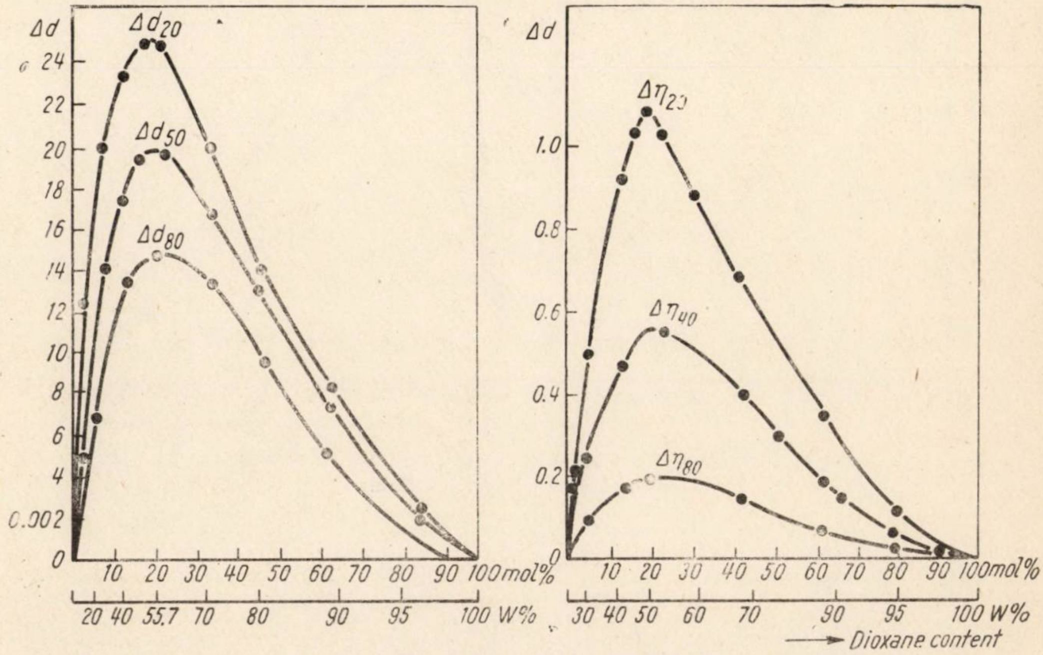


Fig. 6. — Deviation of density and viscosity from additivity in $H_2O$-dioxane systems, as a function of the composition.

Comparing these results with the transition curves (fig. 1 and 2) we may conclude that in the solvent media the most extended hydrogen bonds occur in the second maximum region of the $\eta_{ap}$ and $m$ constant curves.

## EFFECT OF THE NATURE OF THE SOLVENT MEDIUM ON THE AVERAGE SIZE OF THE POLYACRYLATE MOLECULES

In order to know more intimately the structural transformations occurring during the transition process a study of the solvent capacity of different solvents towards the partially (10%) saponified poly(etyhlacrylate) was carried out.

*Materials.* The poly (ethylacrylate), obtained by emulsion polymerization in the same conditions as the ethylacrylate-acrylic acid copolymer used for the rheological study, was separated from latex by freezing. The spongious precipitate was washed until no more emulsifier remained in the washings. After drying, the polymer was reprecipitated from acetone and dried again. The 10% saponification was performed with KOH in EtOH solution. The average molecular weight of the obtained polymer was 658 000.

*Principles.* For the estimation of the solvent capacity towards our polymer, the limiting viscosity numbers of polyacrylate solutions were determined in pure solvents and in their mixtures with 4% water.

$$[\eta] = \lim_{c\to 0} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

where $\eta$ — the viscosity coefficient of the dilute macromolecular solution, $\eta_0$ — that of the solvent, $c$ — the polymer concentration in g/ml. The limiting viscosity number $[\eta]$ is a measure of both, average size of macromolecules in solution and solvent capacity of the medium towards the solute polymer. On the one hand the greater its value, the more outstraightened the molecular chains, on the other hand the molecules become more outstraightened as the polymer-solvent contacts are energetically favoured as compared to the polymer-polymer contacts.

For unideal solutions (characterized by volume effects) Flory [7] deduced the relation :

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M} = \Phi \frac{(\overline{h_0^2})^{3/2}}{M} \cdot \alpha^3$$

where $\overline{h^2}$ and $\overline{h_0^2}$ are the quadratic average distances between the ends of a macromolecule in unideal and in ideal solvent respectively (each solvent may by ideal at $\theta$ temperature, at which the volume effects disappear) ; $\alpha = \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}}\right)^{1/2}$ the expansion coefficient which is a measure of the size increases in good solvents, $M$ is the molecular weight of the polymer, $\Phi$ is, according to Zimm,[8] a constant equal to $2.84 \times 10^{23}$. But Ptitsyn[9] has recently shown that $\Phi$ is not rigourously constant, its value decreasing slowly as the solvent capacity increases, according to the relation :

$$\Phi_\varepsilon = 2.86 \times 10^{23} \ (1 - 2.63\ \varepsilon + 2.86\ \varepsilon^2)$$

Here $\varepsilon$ is a measure of the volume effects. As the value of $\varepsilon$ can reach maximum 0.2 even in very good solvents, it appears that the use of $[\eta]$ as a measure of solvent capacity is justified.

---

[7] P. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3364 (1952).

[8] B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).

[9] O. B. Ptitsyn and I. E. Eisner, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 966 (1959).

For the determination of $[\eta]$ we used the double extrapolation method, based on the Huggins (3) and Mead-Fuoss (4) relations :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 \cdot c \tag{3}$$

$$\frac{2.3 \log \eta/\eta_0}{c} = [\eta] - k_2 [\eta]^2 c. \tag{4}$$

From the comparison of the two relations it results that $k_1 = 0.5 - k_2$.
*Apparatus*: Ostwald capillary viscosimeter.

### *Results and discussion*

Figure 7 represents the viscosity number and the logarithmic viscosity number as a function of polymer concentration, in pure dioxane, acetone and EtOH (D, A, E) as well as in their aqueous mixtures (D—$H_2O$, A—$H_2O$, E—$H_2O$). The water content in the liquid media was 4%. The obtained values for $[\eta]$, $k_1$ and $k_2$ as well as those for $k_2$ obtained from $k_1$ are summarized in table 1, in the order of increasing dielectric constants of the media.

It is evident from figure 7 that in pure and in aqueous alcoholic media the polymer is an electrolyte since in these solutions the viscosity number increases with the dilution. Therefore for the determination of $[\eta]$, in these cases, was used the relation[10] :

$$\frac{c\,\eta_0}{\eta - \eta_0} = \frac{1}{[\eta]} + \frac{B}{[\eta]} \sqrt{c} \tag{5}$$

Indeed, the reciprocal value of the viscosity number was found to be a linear function of $\sqrt{c}$ (Fig. 8).

*Table 1*

**The influence of the nature of solvent media on the viscosimetric behaviour of the polyacrylate**

| Solvent | ε | $[\eta]$ | $k_1$ | $k_2$ | $k_1 = 0.5 - k_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Dioxane | 2.1 | 27.9 | 3.06 | −2.30 | 2.80 |
| Dioxane 96% | 3.3 | 35.3 | 0.80 | −0.30 | 0.80 |
| Acetone | 19.6 | 26.2 | 1.81 | −1.22 | 1.72 |
| Acetone 96% | 21.5 | 51.8 | 0.80 | −0.22 | 0.72 |
| EtOH abs. | 25.0 | 53.8 | | electrolyte | |
| EtOH 96% | 27 | 79.3 | | electrolyte | |

For the dilute dioxanic and acetonic solutions the Huggins and Mead-Fuoss relations could be applied, so that in their cases — the direct double extrapolation has been used. The data (table 1) show that contrary to the usual neutral polymer solutions, the curves of the logarithmic viscosity number are ascending (i.e. the $k_2$ constants have negative values), and

---

[10] S. E. Bresler, "Uspekhi Khimii i Tekhnologii Polimerov", Goshimizdat, 1957, 2, p. 110.

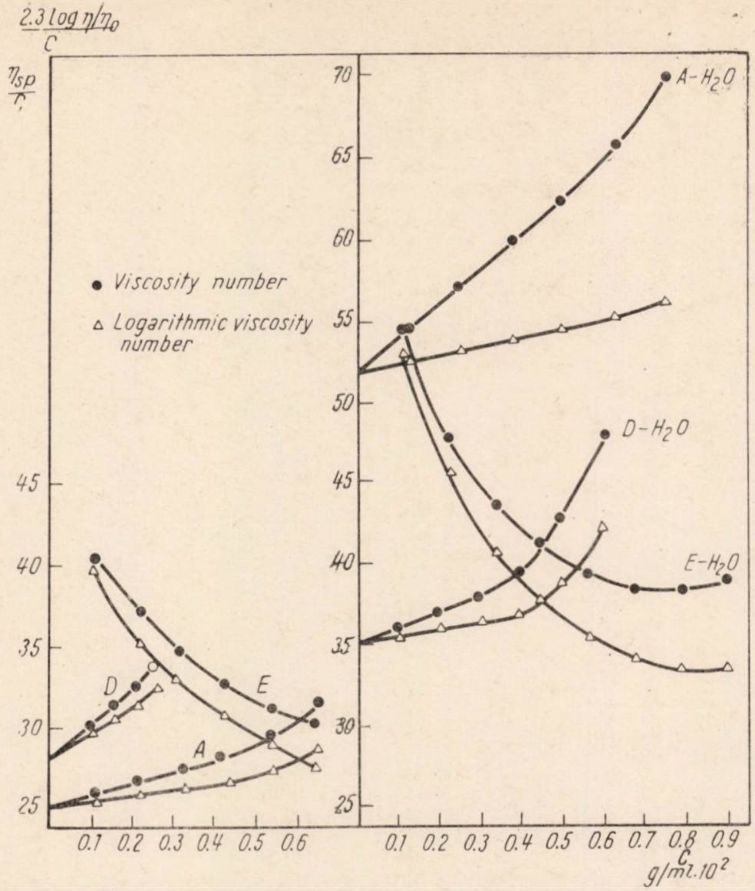


Fig. 7. — The viscosity number and logarithmic viscosity number as a function of polyacrylate concentration (g. $cc^{-1}$) in pure dioxane, acetone and EtOH (D, A, E) and in their mixtures containing 4 w % water (D — $H_2O$, A — $H_2O$, E — $H_2O$).

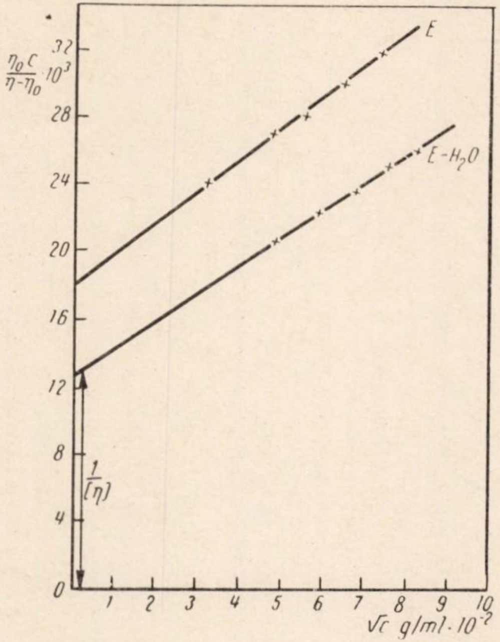


Fig. 8. — $\frac{c\eta}{\eta - \eta_0}$ as a function of $\sqrt{c}$ in absolute EtOH (E) and in 96% EtOH (E — $H_2O$).

the $k_1$ constant can reach much higher values (up to 3). High $k_1$ values were found also for other polyacrylate solutions, e.g. polyacrylate ions in water,[11] poly (methylacrylate) in $CCl_4$, ethylacetate and toluene.[12] As the physical meaning of $k_1$ and $k_2$ constants was not theoretically founded, the interpretation of the indicated peculiarities seems to imply risks.

From the experimental data given in figure 7 and table 1 we can also see, that the presence of small amounts of water determines a great increase in the average size of the macromolecules in every solution. The question arose, whether such elongation of the molecular chains was to be attributed to the increase in the dielectric constant or to the hydrogen bonds with water molecules. If the Semenchenko rule[13] (deduced, theoretically, by Schahparonov[14]) was valid for the polyacrylate, its maximum solubility would appear in the solvent characterized by an optimal dielectric constant ($\varepsilon_{opt}$) determined by the nature of the soluted polymer. From the obtained $[\eta]$ values it results that $\varepsilon_{opt} \gg 25$. Thus if the influence of water addition was due to the increase in the dielectric constant, the values in table 1 should increase monotonously. Our results do not satisfy this condition. In all the solvents the increase in $[\eta]$ by addition of water is much greater than that expected on the basis of $\varepsilon$. This effect is especially high in EtOH and acetone solutions. While in pure dioxane and acetone the average sizes of macromolecules are similar, in the presence of only 4% water, the molecular chains are much more outstraightened in acetone than in dioxane, maintaining however the nonelectrolyte character. Consequently the increase in the molecular size by addition of water cannot be explained by the increase in $\varepsilon$, or by the chainoutstraightening caused by electrostatic repulsions. Therefore it had to be related to the intermolecular hydrogen bonds with water molecules. Such bonds stabilize the outstraightened conformations, or contribute to the formation of associates containing more than a single macromolecule. This last supposition agrees with that made by Edelson and Fuoss[15] in order to explain the high values of the viscosity observed in aqueous solutions of poly(Na acrylate) as compared to the solutions of other polyelectrolytes lacking protonacceptor groups.

## CONCLUSIONS

1. In a certain $T$ range of the transition process the pseudoplasticity is much diminished (acetone) at middle and high stresses or even is substituted by dilatancy (EtOH, dioxane). This suggests that in the $T$ transition range the stress promotes the association through hydrogen bonds.

2. In binary liquid mixtures ($H_2O$—EtOH, $H_2O$-acetone and $H_2O$-dioxane) the deviations from ideality caused essentially by the intermolecular hydrogen bonds, reach the maximum values at the molar ratio 4 : 1.

---

[11] J. Kagawa and R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **18**, 535 (1955).

[12] N. T. Srinivasan and M. Santappa, *Makromol. Chem.*, **27**, 61 (1958).

[13] V. K. Semenchenko, *J. Phys. Chem.*, **21**, 1461 (1947).

[14] M. I. Schahparonov, *J. Phys. Chem.*, **25**, 1103 (1951).

[15] D. Edelson and R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**,1838 (1950).

3. The viscosity measurements indicate that in dioxane and acetone (pure or containing 4% water) the partially (10%) saponified poly (ethylacrylate) is not dissociated, while in EtOH solutions it has a pronounced electrolyte character.

4. The viscosimetric behaviour of this polymer even in dioxane and acetone solutions differs from that of the neutral ones by the high values of Huggins constant ($k_1 \leqslant 3$) and the ascending character of the logarithmic curves ($k_2 < 0$).

5. According to the solvent capacity towards the partially (10%) saponified poly(ethylacrylate) — i.e. to the average size of the macromolecules in solution — the investigated solvents present the following sequence :

$$\text{EtOH} > \text{acetone} > \text{dioxane}$$

6. Small additions of water increase much more the solvent capacity of media than expectable on the basis of their influence upon dielectric constants. Consequently in aqueous organic solutions of polyacrylates the Semenchenko rule is not valid. For the description of the optimal solubility conditions the hydrogen bonds must be taken into account.

7. The great positive influence of small additions of water upon the average size of the polyacrylic chains indicates the formation of associates through hydrogen bonds. These bonds either stabilize the outstraightened conformations of the chains, or contain more macromolecules.

8. The comparison of the different data shows that in the second maximum region of $\eta_{ap}$ and $m$ constant, the hydrogen bonding in binary systems is the most extended.

9. It seems that the existence of the $T$ range is connected to the formation of some supermicellar structures favoured by deformation stress. These structures probably disappear at the moment which marks the end of the dissolution and coincides with the minimum of the apparent viscosity and optical density. The second increase in the viscosity up to very high values and the appearence of a high pseudoplasticity as well as the viscosimetric behaviour of the dilute solutions suggest, that in this final domain of the transition, stable associates of macromolecules are formed, capable to orientate in flow.

10. For coating and spreading operations, needing dilute but high viscous systems, the most suitable composition of the solvent medium is 0.25 mol. EtOH to 0.75 mol. $H_2O$.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 833–838 (1968)

# 3H-PHENOTHIAZIN-3-ONES. XI*)

## ON THE REACTION OF 2-AMINO-THIOPHENOLS WITH HALOGENO-*p*-BENZOQUINONES

MARIUS TERDIC and CORNEL BODEA

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Cluj, str. Donath, 59–65

*Received November 6, 1967*

By the reaction of 2-amino-, 2-amino-4-chloro- and 2-amino-4-bromo-thiophenol with chloro- and bromo-*p*-benzoquinones, some new chloro- and bromo-phenothiazones were obtained. The reaction can proceed with or without the elimination of a halogen atom from the quinone owing to the different reaction mechanisms.

It has been shown by Takao Mine[1] that the zinc mercaptide of 2-amino-thiophenol (ATPh) reacts with chloranil to give 1,2,4-trichloro-3H-phenothiazin-3-one (chloro-phenothiazone). Since the reaction proceeds easily and with good yields, we tried its extension by the condensation of ATPh, 2-amino-4-chloro- and 2-amino-4-bromo-thiophenol (Cl-ATPh and Br-ATPh) with other chloro- and bromo-*p*-benzoquinones aiming to obtain new halogeno-phenothiazones inaccessible by other methods.

We have firstly established that the condensation reaction proceeds in the same way with zinc mercaptide as with the free amino-thiophenol. From the preparatory point of view the zinc mercaptide are preferable owing their greater stability.

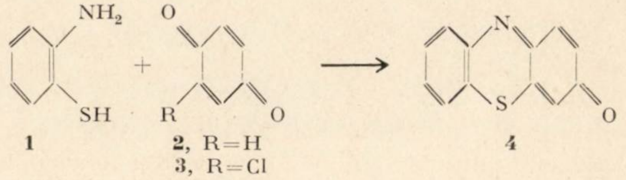
Condensing ATPh with 2-chloro-, 2,6-dichloro- and 2,6-dibromo-benzoquinone-(1,4) we obtained two phenothiazones which were separated by chromatography on Al-oxide from toluene solutions. The formation of a mixture of two phenothiazones is due to two different condensation mechanisms, which take place with and without the elimination of a halogen atom from the halogeno-quinone. The reaction involving halogen elimination is the main reaction.

---

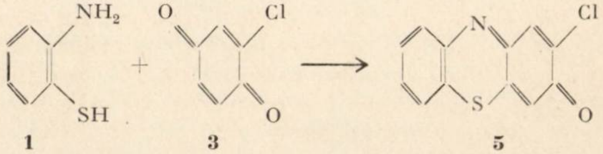
*) 3H-Phenothiazin-3-ones, X. C. Bodea and I. Silberg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 425 (1964).

[1] Takao Mine, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 149 (1964). *Chem. Abstr.*, **61**, 656 (1964).

To illustrate the two different reaction mechanisms, we choose as example the condensation of ATPh with 2-chloro-$p$-benzoquinone.



(a)



(b)

In the main reaction (a), which leads to phenothiazone (**4**), the elimination of one molecule of water between the amino group of the thiophenol and the carbonylic oxygen located in ortho to the chlorine atom of the quinone **3**, occurs along with the elimination of a HCl molecule.

In the secondary reaction (b) which leads to 2-chloro-phenothiazone (**5**) the elimination of one mole of water between the $NH_2$ group and the carbonylic oxygen from the meta position to the chlorine atom of the quinone, occurs along with a 1,4-addition of the SH group to the quinonic

*Table 1*

**Condensation products of ATPh, Cl-ATPh and Br-ATPh with halogeno-benzoquinone – (1,4)**

| Reactants | | Reaction products |
|---|---|---|
| $p$-Benzoquinone (**2**) | ATPh (**1**) | Phenothiazone (**4**) |
| 2-Chloro- (**3**) | ,, | Phenothiazone (**4**) + 2-chloro-phenothiazone (**5**) |
| 2,3-Dichloro- (**6**) | ,, | 4-Chloro-phenothiazone (**7**) |
| 2,5-Dichloro- (**8**) | ,, | 2-Chloro-phenothiazone (**5**) |
| 2,6-Dichloro- (**9**) | ,, | 1-Chloro- (**10**) + 2,4-Dichloro-phenothiazone (**11**) |
| 2,5-Dibromo- (**12**) | ,, | 2-Bromo-phenothiazone (**13**) |
| 2,6-Dibromo- (**14**) | ,, | 1-Bromo- (**15**) + 2,4-dibromophenothiazone (**16**) |
| 2,3,5,6-Tetrabromo- (**17**) | ,, | 1,2,4-Tribromo-phenothiazone (**18**) |
| 2-Chloro- (**3**) | Cl-ATPh (**19**) | 8-Chloro- (**20**) + 2,8-dichloro-phenothiazone (**21**) |
| 2-Chloro- (**3**) | Br-ATPh (**22**) | 8-Bromo- (**23**) + 2-chloro-8-bromo-phenothiazone (**24**) |

or quinoniminic nucleus. This addition proceeds with the nucleophylic attack of the sulfur at the carbon atom from the para position to the chlorine atom, where the electronic density is the lowest. The mechanism (b) is supported by the reaction of ATPh with *p*-benzoquinone (**2**) when phenothiazone (**4**) is obtained, a reaction which can be interpreted only through a 1,4-addition.

All the condensation reactions of ATPh, Cl-ATPh and Br-ATPh with different halogeno-quinones follow the reaction mechanisms (a) and (b) giving the halogeno-phenothiazones showed in the table 1.

Recently Fujisawa and Kawamura [2] described the preparation of 8-chloro-phenothiazone by $FeCl_3$ oxidation in ethanolic solution of 2-chloro-phenothiazine. The authors indicate for the product m.p. 183—185°. The 8-chloro-phenothiazone prepared by us by the action of Cl-ATPh upon 2-chloro-benzoquinone melted at 216°. Repeating the experiments described by the above mentioned authors and analysing the reaction product by thin layer chromatography($SiO_2G$, benzene-ethanol 99 : 1) we established that it is a mixture of 8-chloro- and 2-chloro-phenothiazone in a ratio of about 1 : 1.

## EXPERIMENTAL*

### *Starting Compounds*

*2-Chloro-benzoquinone-(1,4)* (**3**) was prepared by HCl addition to p-benzoquinone in chloroform followed by $K_2Cr_2O_7$ oxidation. [3]

*2,3-dichloro-benzoquinone-(1,4)* (**6**) was obtained from 2,3-dichloro-hydroquinone by $HNO_3$ oxidation as follows : 2 g 2,3-dichloro-hydroquinone was mixed with 20 ml water and then, slowly, 4 ml $HNO_3$ (d = 1.42) were added. After 10 minutes the yellow crystalline product was filtered, washed with water and dried (1.55 g). Recrystallization from ethanol afforded **6** as long yellow needles, m.p., 101—102° (lit. [3] m. p. 96—98°).

Anal. $C_6H_2Cl_2O_2$

*Calcd.* : C, 40.71 ; H, 1.14 ; Cl, 40.07 %

*Found* : C, 40.54 ; H, 1.11 ; Cl, 40.07 %.

*2,3-Dichloro-hydroquinone* was prepared by chlorination of hydroquinone at room temperature. [4]

*2,5-Dichloro-benzoquinone-(1,4)* (**8**) was obtained following the method of Levy and Schultz. [3]

*2,6-Dichloro-benzoquinone-(1,4)* (**9**) was prepared by oxidation of 2,4,6-trichlorophenol with conc. $HNO_3$. [5]

---

*) All m. ps. are uncorrected.

[2] S. Fujisawa and M. Kawamura, *Yakugaku Zasshi*, **86**, 541 (1966) ; *Chem. Abstr.*, **65**, 15373 (1966).

[3] S. Levy and G. Schultz, *Liebigs Ann. Chem.*, **210**, 133 (1882).

[4] A. Eckert and R. Endler, *J. prakt. Chem.*, **104**, 83 (1922).

[5] A. Faust, *Liebigs Ann. Chem.*, **149**, 153 (1869).

*2,5-Dibromo-benzoquinone-(1,4)* (**12**) was obtained by $FeCl_3$ oxidation of 2,5-dibromo-hydroquinone. This was prepared by bromination of hydroquinone in acetic acid.[6]

*2,6-Dibromo-benzoquinone-(1,4)* (**14**) was prepared by oxidation with conc. $HNO_3$ of 2,4,6-tribromophenol.[3]

*2,3,5,6-Tetrabromo-benzoquinone-(1,4)* (**17**) was obtained by bromination of *p*-phenylene-diamine followed by $HNO_3$ oxidation.[6]

*Zinc mercaptide of 2-amino-4-chloro-thiophenol* (**19**) was prepared by reduction with zinc and HCl in acetic acid of bis-(2-nitro-4-chloro-phenyl)-disulfide.[7]

*Zinc mercaptide of 2-amino-4-bromo-thiophenol* (**22**) The procedure of Nodiff and Hausman[7] for the chloro-derivative is extended as follows: 20 g bis-(2-nitro-4-brom-phenyl)-disulfide,[8] 540 ml glacial acetic acid, 20 ml conc. HCl and 42 g zinc dust were worked up in the same way as **19** was obtained. The mixture of **22** and unreacted zinc dust was filtered, washed with water and dried in air. Then it was dissolved in 350 ml hot dimethyl-formamide, the solution was filtered and poured into water. The compound **22** which precipitated was filtered, washed well with water, dried on filter paper in air and pulverized, yielding 13.5 g of white powder.

### *Halogeno-phenothiazones*

*General method.* A mixture of 6.4 mmoles (about 2 g) zinc mercaptide (**1**, **19** or **22**) with 13 mmoles quinone (**2**, **3**, **5**, **8**, **9**, **12**, **14**, or **17**) and 30—40 ml 96% ethanol was stirred one hour at room temperature and then boiled under reflux for 3 hours. In most cases a red precipitate was formed. When the precipitate was not formed, the reaction mixture was poured into water, the precipitate collected, washed with water, dried and dissolved in toluene. The toluene solution was chromatographed on 1—1.5 kg Al-oxide activity 3 using toluene as eluent. From the column some red-violet impurities were first eluted, always followed by the phenothiazone with the greater number of halogen atoms, if in the reaction two phenothiazones were formed (see table 1). By concentration of toluene solution to a small volume the purified phenothiazones crystallized. If necessary the compounds were recrystallized changing sometimes the solvent. The purity of compounds were tested by thin layer chromatography on $SiO_2$ G plates using a mixture of benzene-ethanol 99 : 1 v/v as developer. The compounds are red, red-brown or red-violet in colour.

*Phenothiazone* (**4**) a. It was obtained by the general method from 2 g **1**, 1.6 g **2** and 30 ml ethanol. Yield, 0.26 g (10%), m.p., 161° (from 10% acetic acid).

b. 2 g **1**, 2.1 g **3** and 30 ml ethanol were worked up by the general method. The compound **4** formed in this reaction was the second phenothiazone which was eluted from the column. Yield, 1.1 g (41%), m.p., 161° (from 10% acetic acid). The IR-spectra of **4** a and b were identical with those of an authentic sample.[9]

*2-Chloro-phenothiazone* (**5**) a. It was first eluted from the column by the preparation of **4**, method b. Yield, 0.4 g (13%), m.p. 223—225° (from toluene).

b. It was obtained by the general method from 2 g **1**, 2.4 g **8** and 30 ml ethanol. Red-brown needles, m.p., 223—225°. Yield, 1.5 g (50%). The IR-spectra of **5** a and b were identical.

Anal $C_{12}H_6ClNOS$
*Calcd* : Cl, 14.33%
*Found* : Cl, 14.51%.

---

[6] E. Sarauw, *Liebigs Ann. Chem.*, **209**, 93 (1881).

[7] E. A. Nodiff and M. Hausman, *J. Org. Chem.*, **31**, 625 (1966).

[8] J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Chim.*, **20**, 121 (1901); *Chem. Zentr.*, **1901**, I, 1363.

[9] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 325 (1960).

*4-Chloro-phenothiazone* (**7**) was obtained by the general method from 2 g **1**, 2.4 g **6** and 30 ml ethanol. Red-brown needles, m.p., 215–217°. Yield, 1.9 g (60%).

Anal. $C_{12}H_6ClNOS$
*Calcd.* : Cl, 14.33%
*Found* : Cl, 14.21%.

*1-Chloro-phenothiazone* (**10**) was prepared from 2 g **1**, 2.40 g **9** and 40 ml ethanol following the general method; **10** was the second compound eluted from the column. Deep-red, fast black needles, m.p. 202–204° (from toluene). Yield, 0.76 g (24%).

Anal. $C_{12}H_6ClNOS$
*Calcd.* : Cl, 14.33%
*Found* : Cl, 14.15%.

*2,4-Dichloro-phenothiazone* (**11**) was the first compound eluted from the column by the preparation of **10**. Very glossy red needle prisms, m.p., 211–213°. Yield, 0.60 g (30%).

Anal. $C_{12}H_5Cl_2NOS$
*Calcd.* : Cl, 25.13%
*Found* : Cl, 25.07%.

*2-Bromo-phenothiazone* (**13**) was obtained from 2 g **1**, 3.96 g **12** and 40 ml ethanol. Deep red, fast black needle prisms, m.p., 216–217°. Yield, 0.81 g (22%).

Anal. $C_{12}H_5BrNos$
*Calcd.* : Br, 27.35%
*Found* : Br, 27.37%.

*1-Bromo-phenothiazone* (**15**) was prepared by condensating 2 g **1** with 3.96 g **14** in 40 ml ethanol. The compound **15** was the second which was eluted from the column. Deep red, fast black needle prisms, m.p., 180–182°. Yield, 1.1 g (30%).

Anal. $C_{12}H_6BrNOS$
*Calcd.* : Br, 27.35%
*Found* : Br, 27.71%.

*2,4-Dibromo-phenothiazone* (**16**) was the first compound eluted from the column at the preparation of **15**. Red-brown needles, m. p., 232°. Yield, 0.46 g (15%).

Anal. $C_{12}H_5Br_2NOS$
*Calcd.* : Br, 43.07%
*Found* : Br, 43.31%.

*1,2,4-Tribromo-phenothiazone* (**18**) was obtained from 2 g **1** and 7 g **17** in 30 ml ethanol. Red-violet, fast black needles, m. p., 237–239° (from toluene). Yield, 2.3 g (40%).

Anal : $C_{12}H_4Br_3NOS$
*Calcd. :* Br, 53.28%
*Found :* Br, 53.13%.

*8-Chloro-phenothiazone* (**20**) was prepared in mixture with **21** by treating 2 g **19** with 2.8 g **3** in 40 ml ethanol. The compound **20** was the second which left the column. Red-brown needles, m.p., 215–216°. Yield, 1.1 (47%).

Anal. $C_{12}H_6ClNOS$
*Calcd.* : Cl, 14.33%
*Found* : Cl, 14.19%.

*2,8-Dichloro-phenothiazone* (**21**) was obtained in mixture with **20** and separated by chromatography. The compound **21** was the first which was eluted from the column. Red-violet needle prisms, m.p., 226–228° (from toluene). Yield, 0.44 g (15%).

Anal. $C_{12}H_5Cl_2NOS$
*Calcd.* : Cl, 25.13%
*Found* : Cl, 25.29%.

*8-Bromo-phenothiazone* (**23**) was obtained from 2 g **22** and 1.3 g **3** in 30 ml ethanol. Glossy leaflets, m.p., 221—223° (from glacial acetic acid). Yield, 0.5 g (20%).

Anal. $C_{12}H_6BrNOS$

*Calcd.* : Br, 27.35%

*Found* : Br, 27.30%.

*2-Chloro-8-bromo-phenothiazone* (**24**) was separated from the compound **23** by chromatography and was the first eluted from the column. Red-brown needle prisms, m.p., 240—241°. Yields, 0.38 g (14%).

Anal. $C_{12}H_5BrClNOS$

4.17 mg compound gave 4.18 mg Ag halogenide

6.56 mg compound gave 6.61 mg Ag halogenide.

*Instrument.* For recording the IR-spectra a double-beam Carl Zeiss Jena UR — 10 spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets.

*Acknowledgements.* The authors are indebted to Mrs. Maria Breban, who led the microanalytical determinations and to Mr. Viorel Voevod for recording the IR-spectra.

1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14,— ; F.F. 69,— ; DM 56,—. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à **CARTIMEX, Boîte** postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.**, Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul —** Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota; DANEMARK, **Ejnar Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate. Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So.Co.Lib.Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC. **Société Chérifienne de Presse S. A.**, 1, Place de Banaoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisabonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM. **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* public des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte : le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 SEP 10

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, Phytochimie), I^er^ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II^e^ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III^e^ vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I^re^ partie, **Phytochimie**), IV^e^ vol.

P. SPACU et collab., **Compuşii intermetalici** (Composés intermétalliques).

I.P. Informaţia c. 5275 |43426| **Lei 12.—**

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERALVA

TOME 13
N° 7
Juillet 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

13, 839–976 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :
REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, N° 7 Juillet 1968

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Page

I. G. MURGULESCU, FLORICA BĂRBULESCU et ELENA CONSTANTINESCU, Activités thermodynamiques déterminées à l'aide des éléments thermogalvaniques. Notes I et II . . . . . 841–849

V. E. SAHINI and C. I. GHIRVU, A Pariser-Parr treatment of substituted benzenes in the approximation of inductive model. I. Toluene and benzenesulphonic acid . . . . . 851–855

ILEANA IOSIF, I. A. SCHNEIDER und A. B. NALBANDIAN, Die Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure. III. Über den Zusammenhang zwischen der Form und der Lage des Temperaturmaximums und der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte . . . . . 857–864

N. PETRESCU, ST. ZĂMÎRCĂ, LUCIA GANOVICI and I. GANOVICI, Self-diffusion of indium in molten InSb compound . . . . . 865–877

I. GANOVICI and LUCIA GANOVICI, On the fluctuation of the coordination number of the InSb compound in liquid state . . . . . 879–884

RALUCA RIPAN et N. PASCU, Etude des hétéropolyélectrolytes de wolfram avec des ions métalliques transitionnels par radioélectrophorèse . . . . . 885–890

S. TĂTARU, Dissolution de l'or en solution de thio-urée . . . . . 891–897

C. LITEANU and ANA UNGUREANU, Chromatographic behaviour of metal ions on paper treated with phosphoric esters. I. Utilisation of triallylphosphate for the separation of the mixture : $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$ . . . . 899–903

F. ALBERT, EVA BUTUCEANU und MARGARETA CUPFER, Die komplexometrische Bestimmung einiger Amine . . . . . 905–907 ✓

E. POPPER, EUGENIA FLOREAN et P. MARCU, Un nouveau réactif organique utilisé dans la chromatographie sur papier. L'identification et la séparation du $Cu^{II}$, de l'$Hg^{II}$, du $Co^{II}$, du $Ni^{II}$, du $Zn^{II}$ . . . . . 909–912

C. UNGUREANU, S. A. UNGUREANU and CR. SIMIONESCU, Electrochemical polymerization of vinylic monomers. I. Anionic initiation of acrylonitrile by means of persulfate in dimethylsulfoxide . . . . . 913–920 ✓

I. V. IONESCU, V. GHEORGHIU et D. A. ISĂCESCU, Etudes dans le domaine du furfurol. XLVI. Influence des conditions de polymérisation sur la constante diélectrique et sur le facteur de pertes diélectriques pour les polymères de furfurol-acétone . . . . . 921–942

Rev. Roumaine Chim. **13**, 839–976 (1968), Bucarest

Page

DIANA GIURGIU, AGLAIA CIOBANU, M. BOSTAN und I. POPESCU, Triphenyl-Aluminiumverbindungen mit heterocyclischen Basen . . . . . . 943—947 ✓

C. UGLEA, NATALIA SIMIONESCU et D. FELDMAN, Contribution au fractionnement des copolymères. I. Copolymères acrylonitrile-acétate de vinyle 949—956

CEZAR UNGURENAŞU und IONEL HAIDUC, Die Reaktion von Polydimethylsiloxanchloriden mit bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihydrogensulfid . . . 957—962 ✓

MARIA IONESCU, MARCELLE FĂRCĂŞAN et J. PANEA, Microthermoanalyse de quelques systèmes binaires de nitrodérivés aromatiques . . . 963—970

C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and T. PANEA, Reductive dehalogenation of polyhalogeno-phenothiazines . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 971—976

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 841–849 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

# ACTIVITÉS THERMODYNAMIQUES DÉTERMINÉES À L'AIDE DES ÉLÉMENTS THERMOGALVANIQUES

## NOTES I ET II

I. G. MURGULESCU, FLORICA BĂRBULESCU et ELENA CONSTANTINESCU

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie Physique
Bul. Republicii, 13

*Reçu le 11 novembre 1967*

A l'aide des éléments thermogalvaniques, on a déterminé les coefficients moyens d'activité du chlorure de potassium et de l'azotate d'argent, pour un intervalle de température entre 0°—70°. Nos valeurs sont en bonne concordance avec celles obtenues par différentes autres méthodes connues.

Les activités thermodynamiques des solutions aqueuses des électrolytes ont formé l'objet de nombreuses recherches sur différentes méthodes possibles pour déterminer ces grandeurs. Parmi toutes les méthodes connues, celle qui se prête le mieux à cette étude, du point de vue de la précision, est la méthode basée sur des mesures de f.é.m.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de déterminer les coefficients d'activité de quelques électrolytes uni-univalents, dans les solutions aqueuses, pour un intervalle de température entre 0°–70°. A cette fin, nous avons employé des éléments thermogalvaniques, formés par deux électrodes identiques, réversibles, du premier et du deuxième genre, plongés dans la solution du même électrolyte, à deux températures differentes.

Ces systèmes dénommés par Eastman[1] thermopiles, représentés schématiquement par

$$\text{électrode} \underset{T_1}{/} \text{solution} \underset{T_2}{/} \text{électrode}$$

ont été utilisés pour calculer les coefficients de température des électrodes de référence.[2,3]

Ces piles ont été étudiées par Tyrell et Hollis[4,5] Goodrich[6] et Holtan[7,8] qui ont élaboré des théories pour expliquer ou calculer le potentiel thermique, les entropies ioniques et en général les chaleurs de transport.

A l'aide d'éléments thermogalvaniques, on a déterminé les coefficients moyens d'activité de l'azotate d'argent et du chlorure de potassium.

---

[1] E. D. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 292 (1928).

[2] L. J. Bircher et G. D. Howels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 34 (1926).

[3] J. M. Kolthoff et F. Tekelenburg, *Rec. Trav. Chim.*, **46**, 18 (1927).

[4] H. J. V. Tyrell et G. L. Hollis, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 411 (1949).

[5] H. J. V. Tyrell et G. L. Hollis, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 893 (1952).

[6] J. C. Goodrich, F. M. Goyan, E. E. Morse, R. G. Preston et M. B. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4411 (1950).

[7] H. Holtan Jr., *J. Chem. Phys.*, **19**, 519 (1951).

[8] H. Holtan Jr., *J. Chem. Phys.*, **20**, 526, 539, 1664 (1952).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les f. é. m. ont été mesurées avec un potentiomètre Feussner qui permet d'apprécier 0,01 mV, et comme instrument de nul, un galvanomètre à miroir, ayant une sensibilité de $2.10^{-9}$ A/mm. Deux thermomètres à 0,01° marquaient les températures des deux électrodes. Les solutions étaient préparées avec des substances *p.a.* Merck, dans de l'eau bidistillée. La cellule a la forme de la figure 1. Les électrodes sont des lames en platine identiques, argentées d'environ 1 cm², qui plongent dans les solutions de mêmes concentrations, mais à des températures différentes. Des fils de cuivre reliaient les électrodes de platine au potentiomètre. Deux ultrathermostats Höppler permettaient de maintenir à températures constantes les deux électrodes.

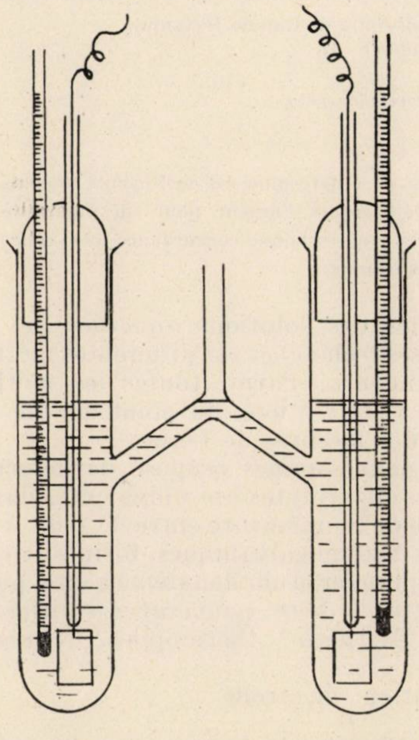


Fig. 1. — Cellule de mesure.

On mesurait le potentiel d'asymétrie avant et après chaque détermination.

## CHLORURE DE POTASSIUM

Les coefficients d'activité du chlorure de potassium ont été déterminés par différentes méthodes connues, parmi lesquelles nous citons les travaux de Mac Innes et Parker,[9] Harned,[10] Schedlovsky et Mac Innes,[11]

---

[9] D. A. Mac Innes et K. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 1445 (1915).

[10] H. S. Harned, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 416 (1929).

[11] T. Shedlowsky et D. A. Mac Innes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 503 (1937).

Smith,[12] Harned et Cook,[13] Hornibrook, Janz et Gordon.[14] Spencer[15] a calculé le coefficient d'activité du chlorure de potassium à l'aide des données cryoscopiques. Des calculs similaires ont été effectués par Scatchard et Prentiss.[16] Saxton et Smith[17] ont calculé le coefficient d'activité à l'aide des données ébullioscopiques, et Lovelace, Frazer et Sease[18] à l'aide des tensions de vapeurs.

Pour les solutions de chlorure de potassium l'élément thermogalvanique étudié avait la forme suivante

$$-\mathrm{Ag}\,/\,\underset{T_1}{\mathrm{AgCl}\,(s)}\cdot\mathrm{KCl}\,(m)\,;\quad \mathrm{KCl}\,(m)\cdot\underset{T_2}{\mathrm{AgCl}\,(s)}\,/\,\mathrm{Ag}\qquad T_1 < T_2$$

Les électrodes Ag/AgCl étaient obtenues en déposant de l'argent métallique sur les électrodes de Pt, par l'électrolyse d'une solution de cyanure double d'argent et de potassium avec une densité de courant de 1 mA/cm$^2$. Le chlorure d'argent était ensuite obtenu par électrolyse anodique dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. Nous signalons que dans ce système, l'électrode chaude est toujours positive.

Si nous considérons que les éléments thermogalvaniques se comportent comme des éléments de concentration, on peut déduire la relation suivante

$$E = \frac{2R}{n\mathcal{F}}\,(T_1 \ln a_1 - T_2 \ln a_2) \tag{1}$$

où $a_1$ et $a_2$ sont les activités moyennes du chlorure de potassium aux températures $T_1$ et $T_2$. En posant $T_1 = T$ et $T_2 = T + \Delta\, T$, on a

$$E = \frac{2R}{n\mathcal{F}}\,[T \ln a_1 - (T + \Delta T) \ln a_2] \tag{2}$$

Si l'on remplace les constantes par leurs valeurs, on obtient

$$E = 2.1{,}9835 \cdot 10^{-4}\,[T \log a_1 - (T + \Delta T) \log a_2] \tag{3}$$

La forme simple de l'équation (3) ne tient compte ni des forces thermoélectriques dues aux thermocouples Ag/Pt/Cu pour deux températures différentes, ni de l'effet Thomson. Nos recherches pour évaluer ces grandeurs ont conduit à la conclusion que ces deux effets sont égaux et opposés, de sorte que l'on n'a plus besoin d'appliquer une correction aux valeurs déterminées. Quant à l'effet Sorret, il est négligeable à cause de la construction même de la cellule.

Les calculs ont été effectués en utilisant une valeur unique connue, celle correspondant au coefficient d'activité à 25°.

---

[12] R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3279 (1933).

[13] H. S. Harned et M. A. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1290 (1937).

[14] W. Y. Hornibrook, G. J. Janz et A. R. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 513 (1942).

[15] H. M. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4490 (1932).

[16] G. Scatchard et S. S. Prentiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4355 (1933).

[17] B. Saxton et R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2626 (1932).

[18] B. F. Lovelace, J. C. W. Frazer et V. B. Sease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 102 (1921).

Nous avons maintenu entre les deux électrodes la même différence de température de 5°. Pour des solutions 0,1 M les résultats sont figurés au tableau 1.

*Tableau 1*

**— Ag / AgCl (s) KCl / ; / KCl AgCl (s) / Ag +**
$T_1$ **0,1M 0,1M** $T_2$

$T_1 < T_2$
$\gamma_{25°} = 0,769$

| $t$ | $t + \Delta t$ | $E$ volts | $a$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| *0* | 5 | 0,00221 | 0,07686 | 0,769 |
| *5* | 10 | 0,00222 | 0,07687 | 0,769 |
| *10* | 15 | 0,00214 | 0,07685 | 0,768 |
| *15* | 20 | 0,00215 | 0,07695 | 0,769 |
| *20* | 25 | 0,00232 | 0,07700 | 0,770 |
| 25 | *30* | 0,00226 | 0,07681 | 0,768 |
| 30 | *35* | 0,00230 | 0,07666 | 0,767 |
| 35 | *40* | 0,00227 | 0,07660 | 0,766 |
| 40 | *45* | 0,00231 | 0,07644 | 0,764 |
| 45 | *50* | 0,00229 | 0,07637 | 0,764 |

Si l'on compare nos valeurs avec celles connues on constate une concordance satisfaisante, comme on peut le voir dans le tableau 2, de même que dans la représentation graphique du coefficient d'activité en fonction de la temperature (fig. 2).

*Tableau 2*

**Coefficients d'activité γ ±**

| KCl | $t$ | Nos données | $a$ (13) | $b$ (12) | $c$ (15) | $d$ (11) | $e$ (10) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M = 0,05 | 0° | 0,820 | (0,819) | | 0,818 | | |
| | 5 | 0,818 | — | | | | |
| | 10 | 0,816 | (0,818) | | | | |
| | 15 | 0,815 | — | | | | |
| | 20 | 0,816 | (0,816) | | | | |
| | 25 | (0,8164) | (0,815) | | | 0,8164 | 0,818 |
| | 30 | 0,817 | — | | | | |
| M = 0,1 | 0 | 0,769 | 0,768 | 0,770 | 0,771 | | |
| | 5 | 0,769 | — | | | | |
| | 10 | 0,768 | 0,769 | | | | |
| | 15 | 0,769 | — | | | | |
| | 20 | 0,770 | 0,770 | | | | |
| | 25 | (0,769) | 0,769 | | | 0,770 | 0,769 |
| | 30 | 0,768 | — | | | | |
| | 35 | 0,767 | — | | | | |
| | 40 | 0,766 | 0,765 | | | | |
| | 45 | 0,764 | — | | | | |
| | 50 | 0,764 | — | | | | |
| M = 1 | 0 | 0,591 | 0,588 | 0,589 | 0,590 | | |
| | 5 | 0,595 | — | | | | |
| | 10 | 0,597 | 0,598 | | | | |
| | 15 | 0,600 | — | | | | |
| | 20 | (0,604) | 0,604 | | | | |
| | 25 | 0,602 | 0,606 | | | 0,607 | 0,601 |
| | 30 | 0,601 | — | | | | |

Les mesures ont été efectuées aussi d'une autre manière. On a maintenu une électrode à 25° et on a augmenté seulement la température de l'autre électrode (tabl. 3).

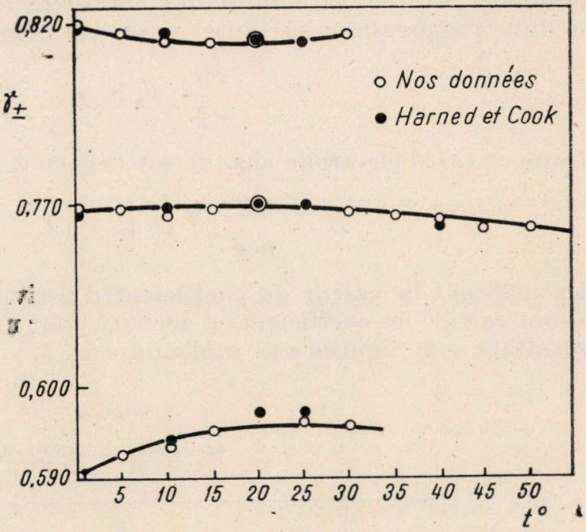


Fig. 2. — Représentation graphique du coefficient d'activité en fonction de la température.

*Tableau 3*

**– Ag/AgCl (s) KCl /; / KCl AgCl (s) / Ag +**
**0,1M 0,1 M**
$T = 298{,}16\,°K \quad \gamma_{25°} = 0{,}769$ (Lit)

| Δ$t$ | $E$ (volts) | $a$ | γ |
|---|---|---|---|
| 5 | 0,00225 | 0,0768 | 0,768 |
| 10 | 0,00447 | 0,0768 | 0,768 |
| 15 | 0,00659 | 0,0769 | 0,769 |
| 20 | 0,00863 | 0,0771 | 0,771 |
| 25 | 0,01054 | 0,0776 | 0,776 |

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bonne concordance.

## AZOTATE D'ARGENT

Les coefficients d'activité de l'azotate d'argent dans des solutions aqueuses ne sont connus que pour 25°, déterminés par Robinson et Tait.[19]

Les éléments thermogalvaniques utilisés dans ce cas sont constitués par deux électrodes réversibles, identiques, du premier genre

$$-\,\mathrm{Ag}\underset{T_1}{/}\mathrm{AgNO_3}\,(m)\,;\,\mathrm{AgNO_3}(m)\underset{T_2}{/}\mathrm{Ag} \qquad T_1 > T_2$$

---

[19] R. A. Robinson et D. A. Tait, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 569 (1941).

Les électrodes d'argent ont été obtenues par la déposition électrolytique de l'argent métallique sur le Pt, avec une densité de courant de 1 mA/cm². La cellule utilisée avait la même forme que celle de l'expérience décrite ci-dessus. En tenant compte des considérations précédentes, nous avons déduit l'expression suivante pour la f.é.m.

$$E = \frac{2R}{n\mathcal{F}} (T_2 \ln a_2 - T_1 \ln a_1) \tag{4}$$

Dans ce cas, l'électrode chaude est négative, donc

$$E = \frac{2R}{n\mathcal{F}} [T \ln a_2 - (T + \Delta T) \ln a_1] \tag{5}$$

En utilisant la valeur du coefficient d'activité correspondant à 25°, nous avons calculé les coefficients d'activité pour une série de températures. Les résultats sont figurés aux tableaux 4 et 5.

*Tableau 4*

$$- \ \mathbf{Ag} \ / \ \mathbf{AgNO_3} \ /; \ / \ \mathbf{AgNO_3} \ / \ \mathbf{Ag} \ +$$
$$T_1 \ \mathbf{0{,}1\ M} \qquad \mathbf{0{,}1\ M} \ T_2$$

$\gamma_{25°} = 0{,}734$ (Lit)

| $t$ | $t + \Delta t$ | $E$ volts | $a$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| *10* | 15 | 0,00224 | 0,07338 | 0,734 |
| *15* | 20 | 0,00229 | 0,07338 | 0,734 |
| *20* | 25 | 0,00222 | 0,07332 | 0,733 |
| 25 | *30* | 0,00227 | 0,07334 | 0,733 |
| 30 | *35* | 0,00228 | 0,07330 | 0,733 |
| 35 | *40* | 0,00228 | 0,07327 | 0,733 |
| 40 | *45* | 0,00221 | 0,07325 | 0,733 |
| 45 | *50* | 0,00225 | 0,07333 | 0,733 |
| 50 | *55* | 0,00221 | 0,07338 | 0,734 |
| 55 | *60* | 0,00222 | 0,07341 | 0,734 |
| 60 | *65* | 0,00220 | 0,07348 | 0,735 |
| 65 | *70* | 0,00220 | 0,07354 | 0,735 |

*Tableau 5*

$$- \ \mathbf{Ag/AgNO_3/} \ ; \ \mathbf{/AgNO_3/Ag} \ +$$
$$\mathbf{0{,}1\ M} \qquad \mathbf{0{,}1\ M}$$

$T = 298{,}16°$ $\gamma_{25°} = 0{,}734$ (Lit)

| $\Delta t$ | $E$ (volts) | $a$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 0,00227 | 0,07334 | 0,733 |
| 10 | 0,00455 | 0,07330 | 0,733 |
| 15 | 0,00670 | 0,07343 | 0,734 |
| 20 | 0,00894 | 0,07345 | 0,735 |
| 25 | 0,01111 | 0,07357 | 0,736 |
| 30 | 0,01328 | 0,07365 | 0,737 |
| 35 | 0,01550 | 0,07370 | 0,737 |
| 40 | 0,01775 | 0,07369 | 0,737 |
| 45 | 0,01987 | 0,07387 | 0,739 |
| 50 | 0,02200 | 0,07401 | 0,740 |

On constate que pour un grand intervalle de température, les valeurs des coefficients d'activité diffèrent très peu entre elles.

Cela permet d'appliquer cette méthode pour évaluer directement les activités thermodynamiques, sans utiliser préalablement une valeur connue.

A cette fin , l'équation peut être déduite de la manière suivante : en admettant que l'on associe chaque électrode de l'élément thermogalvanique avec l'électrode standard d'hydrogène on obtient les relations suivantes des deux éléments ainsi obtenus, correspondant aux températures $T_1$ et $T_2$.

En effet en posant pour $T_1$

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}} \ln a_1 \tag{6}$$

et pour $T_2 = T_1 + \Delta T$

$$\begin{aligned} E_2 &= E_1^\circ + \Delta E^\circ - \frac{2R\,(T_1 + \Delta T)}{\mathcal{F}} \ln a_2 = \\ &= E_1^\circ + \Delta E^\circ - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}} \ln a_2 - \frac{2R\,\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_2 \end{aligned} \tag{7}$$

on obtient

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^\circ - \frac{2R\,\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_2 - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}} (\ln a_2 - \ln a_1) \tag{8}$$

En tenant compte que

$$\Delta E^\circ > 0 \,; \quad a_2 < 1 \,; \quad - \frac{2R\,\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_2 > 0 \quad (c < 1)$$

il s'ensuit

$$\left(\Delta E^\circ - \frac{2R\,\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_2\right) > 0$$

Comme l'activité varie très peu avec la température, on a

$$a_2 = a_1 + \Delta a = a_1 \left(1 + \frac{\Delta a}{a_1}\right),$$

En logarithmant

$$\ln a_2 = \ln a_1 + \ln \left(1 + \frac{\Delta a}{a_1}\right).$$

Mais

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta a}{a_1}\right) \approx \frac{\Delta a}{a_1}$$

donc

$$\ln a_2 = \ln a_1 + \frac{\Delta a}{a_1}$$

Dans ces conditions, l'équation (8) devient

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^\circ - \frac{2R\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_1 - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}}\,\frac{\Delta a}{a_1} - \frac{2R\Delta T}{\mathcal{F}}\,\frac{\Delta a}{a_1} \qquad (9)$$

Le dernier terme étant négligeable, l'équation (9) prend la forme

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}}\,\frac{\Delta a}{a_1} - \frac{2R\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_1 . \qquad (10)$$

Il faut analyser le second terme de la partie droite de l'équation (10). D'abord $a_1 > 0$. Il est difficile d'apprécier le signe de la variation de $\Delta a$ dans le cas de solutions très diluées. Pour les grandes concentrations, il paraît que $\Delta a > 0$. Dans ces conditions, les deux premiers termes, ayant des signes contraires, peuvent se compenser presque totalement de sorte que

$$\Delta E^\circ - \frac{2R\,T_1}{\mathcal{F}} . \frac{\Delta a}{a_1} \approx 0$$

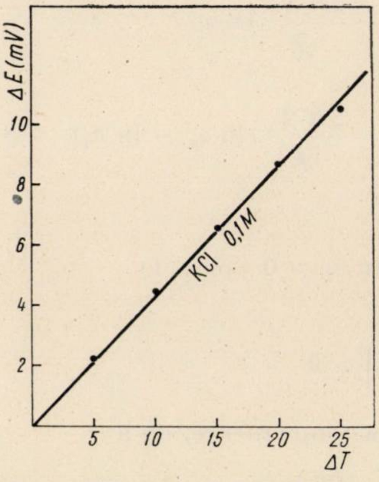


Fig. 3. — Variation de $\Delta E$ avec $\Delta T$.

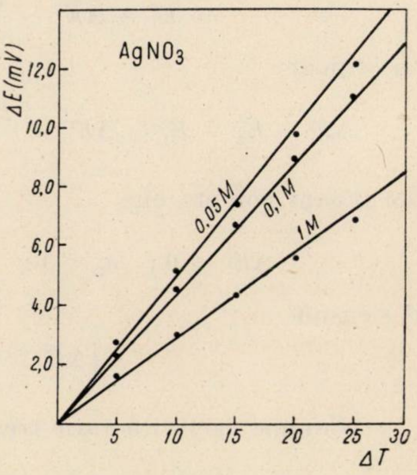


Fig. 4. — Variation de $\Delta E$ avec $\Delta T_1$

l'équation (10) se réduit à

$$\Delta E = -\frac{2R\Delta T}{\mathcal{F}} \ln a_1 \qquad (11)$$

à condition que $\Delta T$ ne soit pas trop grande. Cette expression est l'équation d'une droite qui passe par l'origine. Les graphiques tracés dans les figures 3 et 4 montrent une concordance plus que satisfaisante entre cette conclusion et nos données expérimentales.

De (11) on a

$$\ln a_1 = -\frac{\mathcal{F}}{2R}\,\frac{\Delta E}{\Delta T} \qquad (12)$$

Les tableaux 6 et 7 contiennent les valeurs calculées pour quelques intervalles de températures.

*Tableau 6*

**$-$ Ag/AgNO$_3$/ ; /AgNO$_3$/Ag $+$**
**0,1 M    0,1 M**

$T$=298,16°K

| $\Delta T$ | $\Delta E$ (volts) | $a$ |
|---|---|---|
| 5 | 0,00227 | 0,0717 |
| 10 | 0,00455 | 0,0713 |
| 15 | 0,00670 | 0,0748 |
| 20 | 0,00894 | 0,0747 |
| 25 | 0,01111 | 0,0758 |

*Tableau 7*

**$-$ Ag/AgCl (s) KCl/ ; /KCl AgCl (s)/Ag $+$**
**0,1 M    0,1 M**

| $\Delta T$ | $\Delta E$ (volts) | $a$ |
|---|---|---|
| 5 | 0,00225 | 0,0734 |
| 10 | 0,00447 | 0,0747 |
| 15 | 0,00659 | 0,0780 |
| 20 | 0,00863 | 0,0817 |
| 25 | 0,01054 | 0,0863 |

Comme on peut voir, cette méthode représente un procédé extrêmement facile pour déterminer les activités thermodynamiques à l'aide des mesures directes de f.é.m. Cette méthode permet aussi de déterminer commodément les coefficients d'activité à des températures différentes de la température standard.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 841–849 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 851–855 (1968)

# A PARISER-PARR TREATMENT OF SUBSTITUTED BENZENES IN THE APPROXIMATION OF INDUCTIVE MODEL. I

## TOLUENE AND BENZENESULPHONIC ACID

V. E. SAHINI and C. I. GHIRVU *

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest
str. Dumbrava Roşie, 23

*Received February 6, 1968*

The electronic energy levels of toluene and benzenesulphonic acid were calculated by Pariser-Parr's approximation of the ASMO-CI method, the orbitals obtained by the HMO approximation method-inductive model being used as starting orbitals.

### 1. INTRODUCTION

The elecronic spectra and structure of substituted benzenes have been studied by many authors [1-13] using Pariser-Parr-Pople's approximation. [14, 15] There are also some relevant papers connecting the inductive effect of the substituents on the electronic spectra of aromatic hydrocarbons. [5, 16-18]

---

* Permanent address : The "Al. I. Cuza" University, Physical Chemistry Laboratory, str. 23 August, 11, Jassy, Romania.

[1] K. Kimura and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **9**, 117 (1965).

[2] J. E. Bloor and F. Peradejordi, *Theor. Chim. Acta*, **1**, 83 (1962).

[3] J. E. Bloor, P. N. Daykin and P. Baltwood, *Canad. J. Chem.*, **42**, 121 (1964).

[4] I. Fisher-Hjalmars, *Arkiv Fys.*, **21**, 123 (1962).

[5] J. N. Murrel and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.*, **A 68**, 329 (1955).

[6] N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1607 (1963).

[7] K. Kimura, H. Tsubomura and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1336 (1964).

[8] S. Kwiatkowski and W. Woznicki, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2933.

[9] T. E. Peacock, *Proc. Phys. Soc.*, **A78**, 460 (1961).

[10] S. Nagakura, M. Kojima and Y. Moruyama, *J. Mol. Spectroscopy*, **13**, 174 (1964).

[11] R. Basu, *Theor. Chim. Acta*, **2**, 87 (1964).

[12] D. T. Clark and J. W. Emsley, *Mol. Phys.*, **12**, 365 (1967).

[13] P. Knowlton and W. R. Carper, *Mol. Phys.*, **11**, 219 (1966).

[14] R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).

[15] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).

[16] J. N. Murell and D. R. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, **A 291**, 224 (1966).

[17] J. Petruska, *J. Chem. Phys.*, **34** 1111, 1120 (1961).

[18] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1184 (1960).

As well known, there are two main explanations of the way in which a substituent can affect the electronic spectrum of an aromatic hydrocarbon, [5] the mesomeric and the inductive effect.

The present paper is dealing with the inductive effect, as indicated by Parr, [18] but we considered as starting orbitals those obtained from a Hückel treatment of the inductive model.[19]

## 2. CALCULATION METHOD

The calculation method we used is a slight modification of that of Parr [18] and is founded on the general theoretical framework of the ASMO-CI method. [14, 15, 20] From the ten simple singlet configurations which are possible in this case, we have taken into consideration only the first four excited singlet and the ground state configurations. As indicated by Dewar and Longuet-Higgins,[21] the interaction between this five singlet configurations may account for the important features of the electronic spectra.

The starting molecular orbitals have the usual form :

$$\Phi_j = \sum_{r=1}^{n} c_{jr}\varphi_r \tag{1}$$

where $c_{jr}$ are the orbital coefficients and $\varphi_r$ are the atomic orbitals. We shall denote the molecular orbitals obtained with the formula (1) by $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$, $\Phi_4$, $\Phi_5$, $\Phi_6$ in the order of increasing energy. Since we deal with a $\pi$ — electron system similar to that of benzene, but perturbed by the substituent, the five singlet configurations taken into calculation are given by the following formulae :

$$\begin{aligned}
\Psi_0 &= \left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_2\,\Phi_3\bar{\Phi}_3\right| \\
\Psi_{24} &= 1/\sqrt{2}\left[\left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_4\,\Phi_3\bar{\Phi}_3\right| + \left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_4\bar{\Phi}_2\,\Phi_3\bar{\Phi}_3\right|\right] \\
\Psi_{25} &= 1/\sqrt{2}\left[\left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_5\,\Phi_3\bar{\Phi}_3\right| + \left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_5\bar{\Phi}_2\,\Phi_3\bar{\Phi}_3\right|\right] \qquad (2) \\
\Psi_{34} &= 1/\sqrt{2}\left[\left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_2\,\Phi_3\bar{\Phi}_4\right| + \left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\Phi_2\,\Phi_4\bar{\Phi}_3\right|\right] \\
\Psi_{35} &= 1/\sqrt{2}\left[\left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_2\,\Phi_3\bar{\Phi}_5\right| + \left|\Phi_1\bar{\Phi}_1\,\Phi_2\bar{\Phi}_2\,\Phi_5\bar{\Phi}_3\right|\right]
\end{aligned}$$

The total wave function is a linear combination of functions given by (2) :

$$\Psi = C_0\Psi_0 + C_{24}\Psi_{24} + C_{25}\Psi_{25} + C_{34}\Psi_{34} + C_{25}\Psi_{25} \tag{3}$$

and we solve the problem by variational method.

Taking into consideration the rules for the calculation of the matrix elements [22] and using the Hamiltonian indicated by Pariser and Parr [14]

$$\hat{H} = \sum_{\mu}\hat{H}_{\text{core}}(\mu) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{4}$$

we have the following :

---

[19] G. W. Wheland and L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2086 (1935).

[20] M. Goeppert-Mayer and A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, 6, 645 (1938).

[21] M. J. S. Dewar and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.*, A 67, 795 (1954).

[22] R. G. Parr, "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", W. A. Benjamin Inc., New York, 1964, p. 21, 72.

A. Diagonal matrix element

$$\begin{aligned}
<\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0> &= 2I_1 + 2I_2 + 2I_3 + J_{11} + J_{22} + J_{33} + 4J_{12} + 4J_{13} + \\
&+ 4J_{23} - 2K_{12} - 2K_{13} - 2K_{23} \\
<\Psi_{24}|\hat{H}|\Psi_{24}> &= 2I_1 + I_2 + I_4 + 2I_3 + J_{11} + 2J_{12} + 2J_{14} + \\
&+ 4J_{13} + J_{24} + 2J_{23} + 2J_{24} + J_{33} - K_{12} - 2K_{13} - \\
&- K_{14} - K_{23} - K_{24} + K_{24} \\
<\Psi_{25}|\hat{H}|\Psi_{25}> &= 2I_1 + I_2 + I_5 + 2I_3 + J_{11} + 2J_{12} + 2J_{15} + 4J_{13} + \\
&+ J_{25} + 2J_{23} + 2J_{25} + J_{33} - K_{12} - K_{15} - 2K_{13} - \\
&- K_{23} - K_{35} + K_{25} \qquad (5) \\
<\Psi_{34}|\hat{H}|\Psi_{34}> &= 2I_1 + 2I_2 + I_3 + I_4 + J_{11} + J_{22} + J_{24} + 4J_{12} + \\
&+ 2J_{13} + 2J_{14} + 2J_{23} + 2J_{24} - 2K_{12} - K_{13} - K_{14} - \\
&- K_{23} - K_{24} + K_{24} \\
<\Psi_{35}|\hat{H}|\Psi_{35}> &= 2I_1 + 2I_2 + I_3 + I_5 + J_{11} + J_{22} + J_{35} + 4J_{12} + \\
&+ 2J_{13} + 2J_{15} + 2J_{23} + 2J_{25} - 2K_{12} - K_{13} - K_{15} - \\
&- K_{23} - K_{25} + K_{35}
\end{aligned}$$

B. Off-diagonal matrix elements :

Since the molecules which we deal with belong to the $C_{2v}$ point group, some of the off-diagonal matrix elements will be cancelled out. Thus $\Psi_0$, $\Psi_{24}$ and $\Psi_{35}$ belonging to $A_1$ and $\Psi_{25}$ and $\Psi_{24}$ to $B_1$ irreducible representation[23] the only different from zero off-diagonal matrix elements are :

$$\begin{aligned}
<\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{24}> &= 2^{1/2}[I_{24} + 2 <\Phi_1\Phi_2|\Phi_1\Phi_4> + \\
&+ <\Phi_2\Phi_2|\Phi_2\Phi_4> + 2 <\Phi_2\Phi_3|\Phi_4\Phi_3> - \\
&- <\Phi_1\Phi_2|\Phi_4\Phi_1> - <\Phi_2\Phi_3|\Phi_3\Phi_4>] \\
<\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{25}> &= 2^{1/2}\cdot[I_{35} + <\Phi_3\Phi_3|\Phi_3\Phi_5> + 2 <\Phi_1\Phi_3|\Phi_1\Phi_5> + \\
&+ 2<\Phi_2\Phi_3|\Phi_2\Phi_5> - <\Phi_2\Phi_3|\Phi_5\Phi_2> - \qquad (6) \\
&- <\Phi_1\Phi_3|\Phi_5\Phi_1>] \\
<\Psi_{24}|\hat{H}|\Psi_{35}> &= 2 <\Phi_4\Phi_3|\Phi_2\Phi_5> - <\Phi_4\Phi_3|\Phi_5\Phi_2> \\
<\Psi_{34}|\hat{H}|\Psi_{25}> &\doteq 2 <\Phi_4\Phi_2|\Phi_3\Phi_5> - <\Phi_4\Phi_2|\Phi_5\Phi_3>
\end{aligned}$$

---

[23] M. HAMERMESH, "Group Theory and its Application to Physical Problem", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachussetts, Palo Alto — London, 1964, chap. 4, table 14.

In the above relations the usual notation of the integrals has been used :

$$I_i = \int \Phi_i^* (1)\, \hat{H}_{\mathrm{core}} (1)\, \Phi_i (1)\, d\tau \tag{7}$$

$$I_{ij} = \int \Phi_i^* (1)\, \hat{H}_{\mathrm{core}} (1)\, \Phi_j (1)\, d\tau \tag{8}$$

$$J_{ij} = \iint \Phi_i^* (1) \Phi_j^* (2)\, (e^2/r_{12}) \Phi_i (1)\, \Phi_j (2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{9}$$

$$K_{ij} = \iint \Phi_i^* (1)\, \Phi_j^* (2)\, (e^2\, /r_{12})\, \Phi_j (1)\, \Phi_i (2)\, d\tau_1\, \tau_2 \tag{10}$$

For the calculation of the integrals we used the zero-differential-overlap assumption [14] and the energy values have been calculated in accordance with that of the ground state configuration ($\Psi_0$).

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The above considerations have been applied to the toluene and benzenesulphonic acid molecules. For the toluene the starting molecular orbitals have been obtained using Streitwieser's [24] inductive parameter, $\alpha_x = \alpha - 0.5\ \beta$. In the case of benzenesulphonic acid, which has been studied by us in an earlier paper from the HMO point of view, [25] several parameters have been tested, better results being obtained for $\alpha_x = \alpha + 0 \cdot 2\beta$.

The necessary integrals have been calculated using the semiempirical values of the integrals over atomic orbitals indicated by Pariser and Parr [14] and the value for $\beta$ has been used $\beta = -2.37$ ev. [22]

The computed transition energies and those experimentally found are given in table 1.

*Table 1*

**Experimental and theoretical results for toluene and benzenesulphonic acid in eV**

| Benzene | Toluene | | | Benzenesulphonic acid | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | computed | | exp. | computed | | exp. |
| | Hückel | Pariser-Parr | | Hückel | Pariser-Parr | |
| | — | 6.96 | — | — | 6.76 | — |
| 6.76 | — | 6.68 | 6.51 | — | 6.53 | — |
| 5.96 | — | 5.79 | 5.78 | — | 5.92 | 5.71 |
| 4.71 | 4.36 | 4.61 | 4.63 | 4.58 | 4.61 | 4.59 |

From this table one remarks that Streitwieser's inductive parameter for toluene leads to results in agreement with those found experimentally.

---

[24] A. STREITWIESER JR., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons Inc., New York, 1961, p. 31.

[25] V. E. SAHINI, C. I. GHIRVU and V. P. MACOVEI, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 237 (1967).

Also for benzenesulphonic acid the inductive parameter we used gives satisfactorily good results.

The comparison between our results and those obtained by other authors making use of Pariser-Parr-Pople's method, is given in table 2, the agreement in respect to the experimental data being satisfactory in our case too.

*Table 2*

**Comparison of our results and those obtained by other authors in eV**[a]

| Band[b] | Kimura and Nagakura[c] | | | | | | | | Clark and Emsley[d] | | | | Present calculation | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_5OH$ | $C_6H_5OCH_3$ | $C_6H_5OC_2H_5$ | $C_6H_5SH$ | $C_6H_5F$ | $C_6H_5Cl$ | $C_6H_5Br$ | $C_6H_5I$ | $C_6H_5F$ | $C_6H_5Cl$ | $C_6H_5OH$ | $C_6H_5NH_2$ | $C_6H_5CH_3$ | $C_6H_5SO_3H$ |
| A | 0.29 | 0.27 | 0.27 | 0.22 | 0.07 | 0.14 | 0.04 | 0.13 | 0.07 | 0.16 | 0.07 | 0.13 | 0.02 | 0.02 |
| B | 0.05 | 0.000 | 0.00 | 0.10 | 0.14 | 0.03 | 0.20 | 0.03 | 0.17 | 0.33 | 0.07 | 0.23 | 0.01 | 0.21 |
| C | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.07 | 0.13 | 0.06 | 0.05 | 0.01 | 0.13 | 0.24 | 0.26 | 0.42 | 0.17 | — |
| D | 0.09 | 0.08 | 0.00 | 0.06 | 0.10 | 0.03 | 0.16 | 0.01 | 0.19 | 0.32 | 0.38 | 0.20 | — | — |
| E | | | | | | | | | | | | | | |

[a] The difference between the theoretical and experimental values has been used for comparison;
[b] Assignment from reference (1);
[c] Reference (1);
[d] Reference (12).

Probably in some cases, but perhaps not in all, good results may be achieved making use as starting orbitals of those obtained by the HMO method-inductive model; the results can also be further improved by enclosing in the calculation other monoexcited configurations and even double excited configurations, which in the present calculation have been neglected.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 851−855 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 857–864 (1968)

# DIE METHANOXYDATION IN GEGENWART VON SALPETERSÄURE. III

## ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER FORM UND DER LAGE DES TEMPERATURMAXIMUMS UND DER ZUSAMMENSETZUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

ILEANA IOSIF, I. A. SCHNEIDER und A. B. NALBANDIAN

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie, Bukarest, str. Dumbrava Roșie, 23
und dem Institut für Chemische Physik der Akademie der Wissenschaften, Moskau

*Eingegangen am 11. Oktober 1967*

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Höhe und der Lage des Temperaturmaximums und der Verteilung der Reaktionsprodukte besteht. Im allgemeinen ist die Formaldehydausbeute umso größer, je höher die Temperatur des Maximums ist und je näher dieses an dem Reaktorausgang liegt.

Darauf, daß zwischen der Formaldehydkonzentration der Reaktionsprodukte und der Höhe des sich gebildeten Temperaturmaximums ein Zusammenhang besteht, wurde schon in einer ersten Mitteilung [1] kurz hingewiesen. Nachdem in der vorhergehenden Arbeit [2] die Bedingungen der Bildung des der kalten Flamme ähnlichen Temperaturmaximums besprochen wurden, folgen in dieser Arbeit die Ergebnisse betreffend die Reaktionsproduktenverteilung in Abhängigkeit von den Temperaturmaximabestimmungen. Die Analyse der Reaktionsprodukte wurde nach einer speziell zu diesem Zweck ausgearbeiteten chromatographischen Methode ausgeführt. [3]

Die Arbeitsbedingungen und verwendeten Reaktionsgemische waren dieselben wie in der vorhergehenden Arbeit. [2]

### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abbildung 1 sind die kinetischen Kurven der $CH_2O$- und $CH_3NO_2$-Bildung für Reaktionsgemische mit 3% $HNO_3$ und Anfangstemperaturen von 480° dargestellt. Die Kurven weisen noch den normalen

---

[1] A. Schneider, O. I. Ivanov und A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* (unter Druck).

[2] A. B. Nalbandian, I. Iosif und I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 671 (1968).

[3] I. Iosif und I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 445 (1964).

Gang auf, d.h. die Konzentration der Reaktionsprodukte fällt mit der Fließgeschwindigkeit (bzw. mit der Abnahme der Kontaktzeit). Dieses Ergebnis war zu erwarten, da unter diesen Reaktionsbedingungen kaum von einer Temperaturmaximumsbildung gesprochen werden kann.

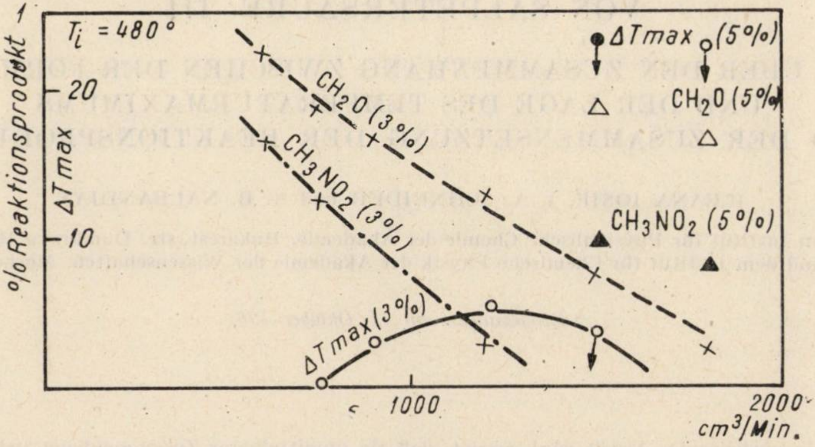
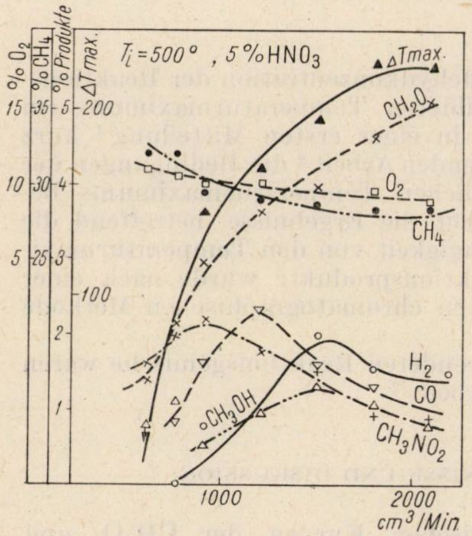


Abb. 1. — Kinetische Kurven der $CH_2O$- und $CH_3NO_2$-Bildung bei Gemischen mit 3% $HNO_3$ und $T_i = 480°$.



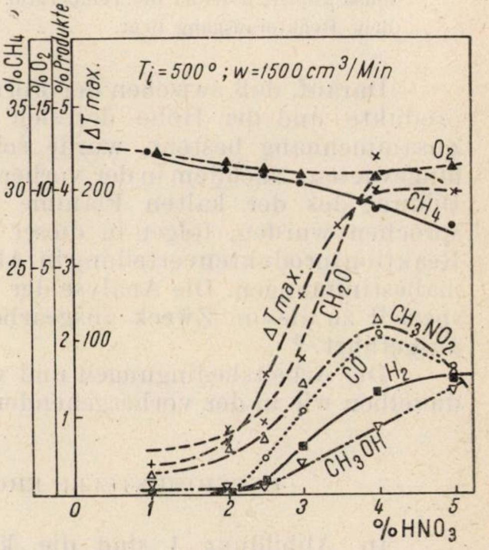


Abb. 2. — Kinetische Kurven der Reaktionsprodukte im Falle des Gemisches mit 5% $HNO_3$ und $T_i = 500°$.

Abb. 3. — Kinetische Kurven der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Konzentration der Salpetersäure für Gemische mit einer Fließgeschwindigkeit von 1500 $m^3$/Min. und $T_i = 500°$.

In Abbildung 2 sind die kinetischen Kurven der Hauptreaktionsprodukte für das Gemisch mit 5% $HNO_3$ bei einer Anfangstemperatur von 500° gegen die Fließgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aufgetragen.

Sowohl in diesem Diagramm als auch in den folgenden ist die Konzentration der flüssigen Reaktionsprodukte ($CH_2O$, $CH_3OH$ und $CH_3NO_2$) in Prozenten des in Reaktion eingegangenen Methans ausgedrückt, wogegen die Konzentration der gasförmigen Reaktionsprodukte in Prozenten des nach Abscheiden der flüssigen Reaktionsprodukte erhaltenen Gasvolumens wiedergegeben ist.

Vergleichsweise wurde in Abbildung 2 auch die $\Delta T_{\max}$-Kurve dargestellt ($\Delta T_{\max}$ bezieht sich auf den Unterschied zwischen der Maximums- und der Anfangstemperatur bei stabilem Temperaturmaximum). Wie ersichtlich weisen die kinetischen Kurven nicht mehr den normalen Gang auf, d.h. die Produktenausbeute steigt mit der Fließgeschwindigkeit und die einzig mögliche Erklärung beruht auf dem Anstieg der Reaktionstemperatur infolge der Bildung der der kalten Flamme ähnlichen Temperaturmaximaerscheinung. Es wird vor allem der Parallelismus zwischen der Formaldehydausbeute und der Höhe des Temperaturmaximums, der sich auch in den folgenden Abbildungen bewahren wird, hervorgehoben.

In Abbildung 3 sind dieselben kinetischen Kurven gegen die Säurekonzentration der Gemische bei einer konstanten Fließgeschwindigkeit von 1500 cm³/Min. und einer Anfangstemperatur von 500° aufgetragen.

Im allgemeinen scheint die Konzentration der Reaktionsprodukte mit der Säurekonzentration anzusteigen und ein Maximum anzustreben. Wir erinnern, daß, wie schon in der erwähnten Arbeit [2] hervorgehoben wurde, die Temperaturmaximumsbildung bei einer Fließgeschwindigkeit von 2400 cm³/Min. aufhört, wodurch sich der plötzliche Abdruck der kinetischen Kurven erklärt.

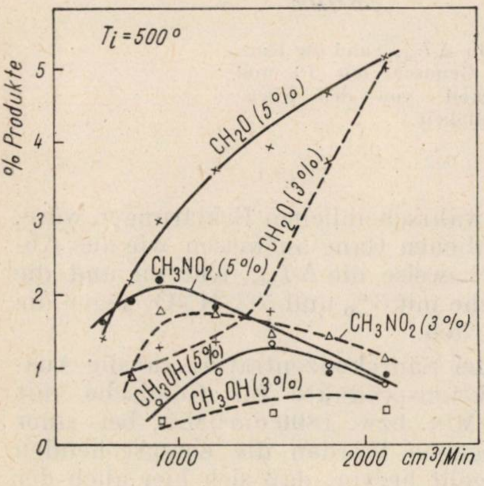


Abb. 4. — Die Abhängigkeit der Konzentration der kondensierbaren Reaktionsprodukte von der Fließgeschwindigkeit für Gemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ bei $T_i$ = 500°.

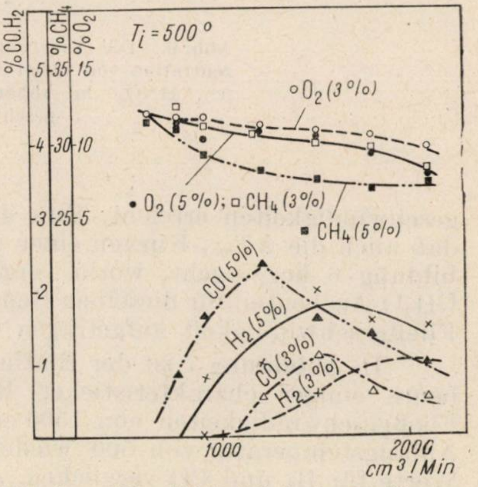


Abb. 5. — Die Abhängigkeit der gasförmigen Produkte und der nichtreagierten Gase von der Fließgeschwindigkeit für Reaktionsgemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ bei $T_i$ = 500°.

In Abbildung 4 und 5 ist vergleichsweise die Produktenausbeute für die flüssigen (Abb. 4) und gasförmigen Produkte (Abb. 5), sowie die

Konzentration der nichtreagierten Gase in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit für Reaktionsgemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ bei einer Anfangstemperatur von 500° dargestellt.

Im allgemeinen sind sich die Kurven ähnlich, doch werden die höchsten Ausbeuten bei Gemischen mit 3 % $HNO_3$ erst bei größeren Fließgeschwindigkeiten erreicht. Eine der wahrscheinlichen Erklärungen wäre, daß auch die $\Delta T_{max}$-Kurven einen ähnlichen Gang aufweisen wie aus Abbildung 6 hervorgeht, worin vergleichsweise die $\Delta T_{max}$-Kurven und die $CH_2O$-Ausbeuten für dieselben Gemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ gegen die Fließgeschwindigkeit aufgetragen wurden.

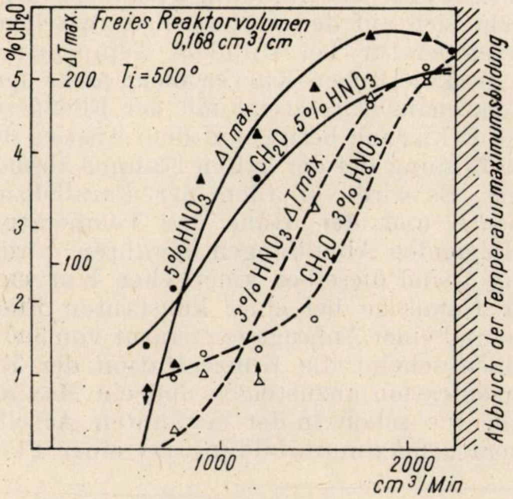


Abb. 6. — Die Änderung von $\Delta T_{max}$ und die Konzentration von $CH_2O$ für Gemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit.

In Abbildung 7 ist der Einfluß der Säurekonzentration auf die Ausbeute einiger charakteristicher Reaktionsprodukte für Gemische mit Fließgeschwindigkeiten von 1500 cm³/Min. bzw. 1800 cm³/Min. bei einer Anfangstemperatur von 500° wiedergegeben. Werden die entsprechenden Werte für $H_2$ und CO verglichen, so geht hervor, daß sich hier auch der Einfluß der Kontaktzeiten bemerkbar macht, da für die höhere Fließgeschwindigkeit kleinere Werte gemessen wurden.

Schließlich sind in Abbildung 8 die kinetischen Kurven derselben Reaktionsprodukte und die $\Delta T_{max}$-Kurven für die Anfangstemperaturen von 480°, 500° und 520° in Säurekonzentrationsabhängigkeit dargestellt Wie ersichtlich erreicht die $H_2$-Konzentration bei 500° ihren Höchstwert, bei der sich auch die höchsten Temperaturmaxima einstellen; dagegen wurden für die CO-Konzentrationen bei 520° die größeren Werte gemessen, trotzdem die entsprechende Maximumstemperatur kleiner ist. Eine annehmbare Erklärung wäre, daß sich der Wasserstoff im Laufe einer durch $CH_2O$ angeregten Zersetzungskette des Methans

$$CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{C}O \rightarrow H + CO$$

$$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$$

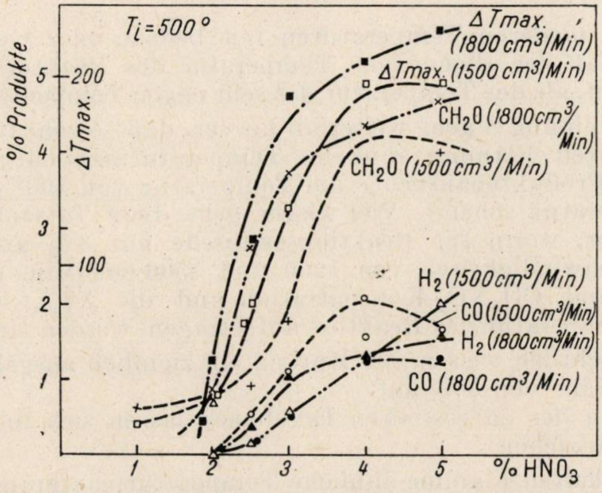


Abb. 7. — Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Ausbeute einiger Reaktionsprodukte für Gemische mit Fließgeschwindigkeiten von 1500 cm³/Min. und 1800 cm³/Min. und $T_i = 500°$.

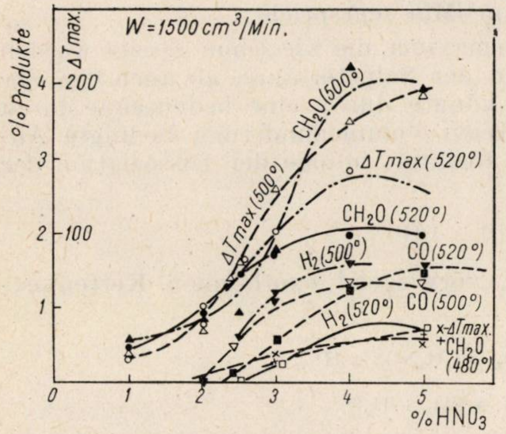


Abb. 8. — Die kinetischen Kurven der Reaktionsprodukte und die $\Delta T_{max}$-Kurven für $T_i = 480°$, 500° und 520°; Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

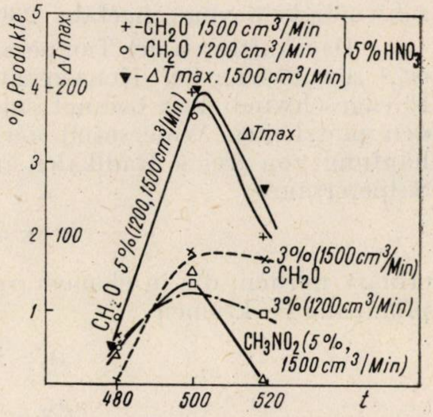


Abb. 9. — Die Änderung der $CH_2O$- und $CH_3NO_2$-Konzentration und $\Delta T_{max}$ in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur des Reaktors für Gemische mit 3% und 5% $HNO_3$ und Fließgeschwindigkeiten von 1200 cm³/Min. und 1500 cm³/Min.

bildet, deren Bedeutung im Vergleich zur Oxydationskette merklich mit dem Temperaturanstieg zunimmt, weil die Zersetzung des $H\dot{C}O$-Radikals begünstigt wird. Die Kohlenmonoxidbildung erfolgt außerdem auch während der Kettenoxydation des Formaldehyds

$$HCHO + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2$$

die schon bei niederen Temperaturen mit bedeutender Geschwindigkeit verläuft, so daß der allgemeinen Temperatur des Reaktors eine größere Rolle zukommt, als der Temperatur des sehr engen Temperaturmaximums.

Aus Abbildung 8 geht weiterhin hervor, daß sowohl für die der Bildung der kalten Flamme ähnliche Temperaturmaximaerscheinung als auch für die Produktenausbeute die Temperatur von 500° die günstigere Anfangstemperatur scheint. Viel klarer geht diese Tatsache aus Abbildung 9 hervor, worin für Reaktionsgemische mit 3% und 5% $HNO_3$ und Fließgeschwindigkeiten von 1200 und 1500 $cm^3$/Min. die Änderung der $CH_2O$- und $CH_3NO_2$-Konzentration und die $\Delta T_{max}$-Kurven gegen die Anfangstemperatur des Reaktors aufgetragen worden sind.

Wie ersichtlich weisen alle Kurven ein ziemlich ausgebildetes Maximum in der Nähe von 500° auf.

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse lassen sich folgende wichtigeren Schlüsse ziehen:

Die der kalten Flamme ähnliche Temperaturmaximumsbildung tritt bei Fließgeschwindigkeiten des Reaktionsgemisches auf, bei denen normalerweise infolge kleiner Verweilzeiten der Umsetzungsgrad noch sehr klein ist. Unter normalen Reaktionsbedingungen beträgt die optimale Verweilzeit 0,1 s, [1] der bei dem von uns verwendeten Reaktor eine Fließgeschwindigkeit von ungefähr 230 $cm^3$/Min. entspricht.

Das Auftreten der Temperaturmaxima, die wie schon gezeigt worden ist,[2] sowohl von der Konzentration der Salpetersäure, als auch von der Fließgeschwindigkeit bedingt sind, könnte durch eine bedeutende durch den plötzlichen Widerstand der freien Volumenänderung bedingte Anhäufung von freien Radikalen im Reaktor, infolge der Dissoziation der Salpetersäure

$$HNO_3 \rightarrow \dot{N}O_2 + \dot{O}H$$

erklärt werden, die in elementaren, vorwiegend exothermen Kettenfortpflanzungsreaktionen

$$CH_4 + \dot{N}O_2 \rightarrow CH_3NO_2 + H$$

$$CH_4 + \dot{O}H \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$$

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow HCHO + \dot{O}H$$

$$CH_4 + H \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2$$

zu einer plötzlichen Bildung der Hauptreaktionsprodukte HCHO, $CH_3NO_2$, $H_2O$ und $H_2$ führen könnte, wobei eine ortsgebundene Überhitzung entstehen dürfte. Nach dieser Annahme erscheint es ziemlich wahrscheinlich, daß die Maximumstemperatur umso höher sein wird, je größer die Fließgeschwindigkeit und die Säurekonzentration sind.

Anderseits wird infolge des bedeutenden Kühleffektes der kalten Reaktionsgase sich das Temperaturmaximum umso mehr gegen den Reaktorausgang verschieben, je größer die Fließgeschwindigkeit ist, um schließlich bei einer bestimmten Höchstgeschwindigkeit ganz zu verschwinden, was von den experimentellen Ergebnissen bestätigt wird.

Da sich das Kohlenmonoxid während einer sekundären Kette vor allem durch Oxydation von Formaldehyd bildet, müßte seine Konzentration von der Temperaturmaximumslage bedingt sein. Somit müßte sich die CO-Konzentration zu Beginn, bei kleineren Fließgeschwindigkeiten, infolge des plötzlichen Formaldehydzuwachses vergrößern, um dann bei einem weiteren Anstieg der Fließgeschwindigkeit von neuem abzunehmen, weil sich das Temperaturmaximum gegen den Reaktorausgang verlagert, wodurch die Kontaktzeit des $CH_2O$-Umsatzes in CO bedeutend fällt. Diese Annahme wird gleichfalls von den experimentellen Ergebnissen bestätigt wie auch aus Abbildung 10 hervorgeht, worin zum Vergleich der Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Maximumslage und die $H_2$- und CO-Konzentration für Reaktionsgemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ bei 500° dargestellt ist.

Der geringe Abfall der Wasserstoffkonzentration bei höheren Fließgeschwindigkeiten ist darauf zurückzuführen, daß von bestimmten Fließgeschwindigkeiten an der Anstieg des bestimmenden Temperaturmaximums nicht mehr bedeutend ist, so daß sich langsam der Einfluß der Kontaktzeit, die mit der Fließgeschwindigkeit fällt, bemerkbar macht.

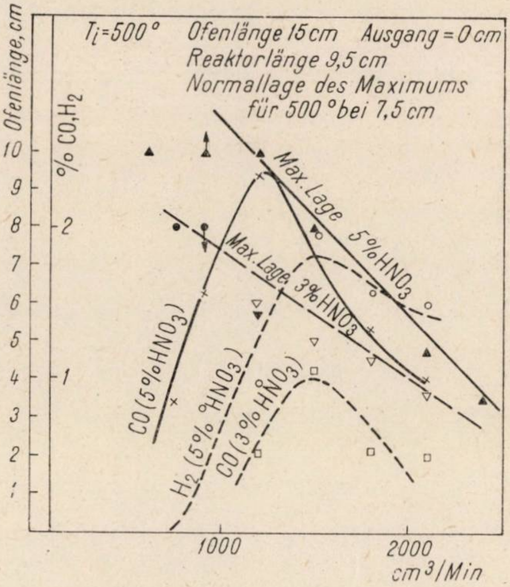


Abb. 10. — Der Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Lage des Maximums, sowie auf die Konzentration von $H_2$ und CO für Reaktionsgemische mit 3 % und 5 % $HNO_3$ bei $T_i = 500°$.

Dieselbe Erklärung gilt auch für die Abnahme der $CH_3NO_2$-Konzentration bei höheren Fließgeschwindigkeiten (siehe Abb. 4). Die Tatsache, daß dagegen die $CH_2O$-Konzentration auch weiterhin mit der Fließgeschwindigkeit ansteigt, läßt sich nur durch eine Verringerung der weiteren Oxydationswahrscheinlichkeit zu CC deuten.

Die Methylalkoholbildung ist nicht nur auf eine der gewöhnlichen Kettenabbruchreaktionen zurückzuführen

$$\dot{C}H_3 + \dot{O}H\,(+M) \rightarrow CH_3OH \quad (+M)$$

weil die Reaktion $\dot{C}H_3 + \dot{O}H + O_2 \rightarrow CH_2O + 2\dot{O}H$ energetisch sehr begünstigt ist; wahrscheinlich spielt folgende Reaktionsfolge eine größere Rolle:

$$CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$$

$$CH_3O + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3$$

Abschließend kann angenommen werden, daß zwischen der Verteilung der Reaktionsprodukte und der Erscheinung der Temperaturmaxima ein enger Zusammenhang besteht, für den eine wahrscheinliche Erklärung vorgeschlagen worden ist.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 865–877 (1968)

# SELF-DIFFUSION OF INDIUM IN MOLTEN InSb COMPOUND

N. PETRESCU, ST. ZĂMÎRCĂ, LUCIA GANOVICI and I. GANOVICI

Physical Chemistry Research Centre, Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received December 29, 1967*

The self-diffusion of indium in the molten InSb compound was studied by the capillary-reservoir method by use of $In^{114}$ as a radioactive tracer. The particularities of a method which permits the diffusion runs being carried out in a continuous manner are presented, and several measuring techniques used for the determination of the diffusion coefficients are discussed. The results can be represented by the equation: $D = 3.02 \times 10^{-4} \exp\ (-2.903/RT)$. Connections are made between the obtained diffusion data and a series of structural data of the melt and of the solid compound, by making use of an expression for the pre-exponential factor, or of the correlations viscosity-diffusivity or of Swalin's expression for the temperature dependence of the diffusion coefficient.

The works on diffusion of metallic liquids have enjoyed by far less interest than those on solid metals. This fact was partially due to experimental difficulties and to the insufficiently rigorous reproducibility of the experimental results, and on the other hand to the absence of a theory explaining satisfactorily the diffusion mechanism in liquid state. Up to now self-diffusion studies have been made on ten pure molten metals,[1] on a few terminal solutions,[2-7] and on still fewer solutions corresponding to distinct points on the equilibrium diagrams. [8-11]

Though a number of studies are still necessary to explain diffusion in pure molten metals, the study of diffusion in more complex systems is justified not only by the practical importance of alloys but also by the possibility of correlating the diffusion coefficient with specific values of the alloys such as the difference of atomic radii, the excess valence of the solute, the values of thermodynamic mixing properties, etc. This provides the possibility of clearing up some points about the mechanism of diffusion in liquids and about the theory of liquid state.

---

[1] J. R. Wilson, *Metallurg. Rev.*, **10**, 553 (1965).

[2] V. G. Leak and R. A. Swalin, *Trans. A.I.M.E.*, **230**, 426 (1964).

[3] C. H. Ma and R. A. Swalin, *Acta Met.*, **8**, 388 (1960).

[4] Y. P. Gupta, *Acta Met.*, **14**, 297 (1966).

[5] M. Vicentini and A. Paoletti, *Nuovo Cimento*, **14**, 1373 (1959).

[6] T. F. Kassner, R. J. Russel and R. E. Grace, *Trans. A.S.M.*, **55**, 858 (1962).

[7] A. Paoletti and M. Vicentini, *Nuovo Cimento*, **14**, 748 (1959).

[8] A. Paoletti and M. Vicentini, *J. Appl. Phys.*, **32**, 22 (1961).

[9] M. Petrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 687 (1968).

[10] W. T. Foley and M. T. H. Liu, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2607 (1964).

[11] M. Mirshamsi, A. Cosgarea and W. R. Upthegrove, *Trans. A.I.M.E.*, **236**, 122 (1966).

## EXPERIMENTAL

In the present paper there are presented the determinations of the self-diffusion coefficients of indium in the molten InSb compound. The experiments were carried out by means of the capillary-reservoir method with radioactive tracers. The alloy employed for the bath in the reservoir as well as for the capillaries was strictly of the composition of the InSb compound. For this reason the alloy was prepared from spectrally pure metals and then purified by zone melting. The zone melting, besides removing the traces of impurities, has also removed any possible excess of one of the components, thus ensuring the obtention of the stoichiometric composition of the compound. The advanced purity of the experimental materials has been controlled through resistivity measurements and Hall effect, the InSb compound being a semiconductor.

The radioactive isotope employed for the diffusion measurements was $In^{114}$. It was incorporated in the alloy of the reservoir.

The diffusion device was entirely built of quartz glass, consisting of two zones: that of the furnace 1 with the crucible 15, in which the samples for diffusion are introduced, and zone 2, for the changing of the samples, which can be separated from the furnace zone by shutting of a large quartz tap 3. This construction permits the exchange of the samples without cooling and solidification of the bath, which is extremely important for experiments with melts of hard compounds. One runs the risk of breaking the crucible at the repeated meltings and solidifications of these alloys, due to the volumetric changes and the hardness of these compounds. The experiments with the InSb compound, characterized by its considerable increase in volume when solidifying, have always ended with the breaking of the crucible, a fact which in the working conditions with radioactive isotopes causes the contamination of the whole apparatus. The advantage of keeping an experimental device in continuous working conditions for a diffusion cycle is therefore evident.

The introduction of the capillaries into the radioactive bath is achieved by means of a mechanical system 4, operated by an electric motor 5. The mechanical system lends an up and down movement to an inoxidable steel rod 6, forcing it to pass through a system of rubber gaskets 7, pressed into a metallic body 8, which ends in the form of a ground cock 9. The ground cock 9, which connects it to the quartz apparatus ensures the tightness as well as the possibility of a quick opening of the apparatus. To open the latter, one lifts the metallic body 8, together with its fixing collar 10. During its lifting, the collar 10 glides on its guiding cylinder 11. After lifting the body 8, the rod 6 is able to take the samples out of the apparatus. The capillaries are held by a jointed system 12, built of graphite or quartz glass. This is linked to the steel rod by a ball-joint 13, conferring higher flexibility to the whole system.

The heating furnace was made by direct winding of a resistive metallic band into a helicoidal groove 14 cut into the quartz wall of the diffusion apparatus in the zone of the crucible 15. The quartz tube 16 running round the furnace has the role of a thermic insulator.

The temperature was measured with a thermocouple 17 having its sheath in contact with the crucible. The temperature in the furnace was kept constant during the diffusion with a ±1° precision, through an electronic-regulating system operated by the thermocouple.

To exchange the samples, the rod with the jointed system and the capillaries is lifted into portion 2 of the diffusion apparatus, the quartz tap is closed and the apparatus is opened through the ground cock 9. After the exchange of the samples and the closing of the apparatus, the space between tap 3 and ground cock 9 where the samples stay, is pumped out and then filled with purified argon. The connection between part 1 and 2 of the apparatus can be established by opening tap 3 only after the argon in part 2 can be considered as pure as that in part 1 of the apparatus. After opening tap 3, rod 6 can penetrate into part 1 of the apparatus, passing through the orifice of the tap just far enough to bring the samples into the molten metal bath.

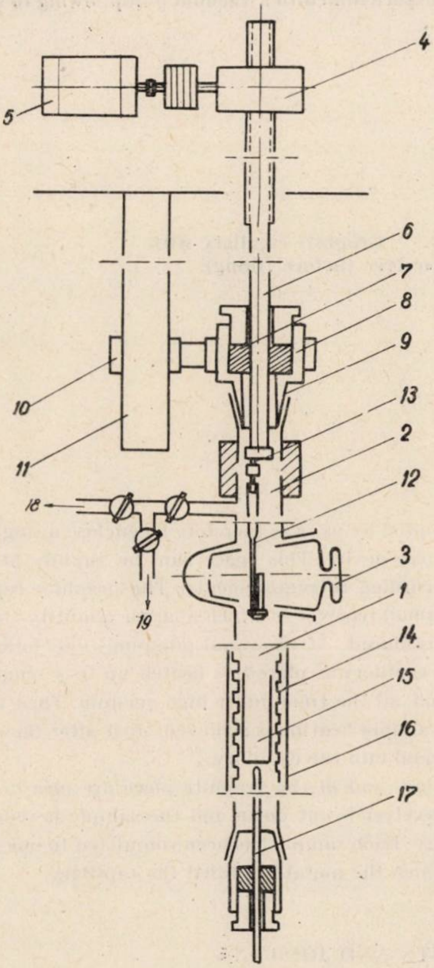


Fig. 1. — Diffusion apparatus.

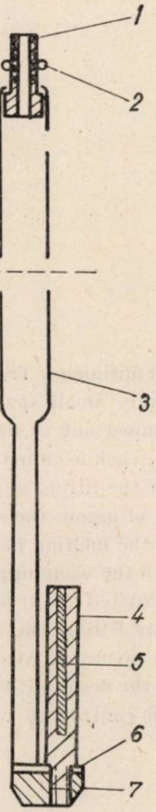


Fig. 2. — Device of sustaining the capillary samples : *1*, connection piece of stainless steel ; *2*, stopping ring ; *3*, quartz tube ; *4*, graphite capillary ; *5*, metallic sample in the capillary ; *6*, quartz disc ; *7*, graphite tablet.

For manufacturing of the capillaries, 5 mm diameter spectrally pure graphite electrodes were used. The capillary orifice was made with a 1 mm diameter on a 20–25 mm length. Two capillaries take part in a diffusion run. They have been linked to the device which serves to introduce the samples into the metallic bath (fig. 2) by screwing them into a graphite tablet.

The filling of the capillaries is generally achieved [3,12,13] by introduction under vacuum into a metallic bath and letting in an inert gas which forces the molten metal to occupy the free space of the capillary. In the case of the indium-antimony alloy it is impossible to maintain a constant composition of the molten alloy in a space linked to a vacuum pump, owing to the high volatility of antimony. The filling method adopted by us, was therefore to enclose a single capillary in a very small space of the quartz glass device. This space can be rapidly heated or cooled, pumped out or filled with argon according to requirements. The graphite capillaries (fig. 3) have each been manufactured with a small receiver in which a larger quantity than that required for the filling of the capillary, is introduced. After several pumpings out, followed by admissions of argon, the space in which the capillary is placed, is heated up to a temperature lower than the melting point of the compound, all the time under high vacuum. Then the connection with the vacuum pump is closed and a rapid heating is achieved. Just after the melting, argon is admitted and it forces the molten metal into the capillary.

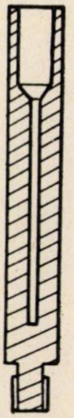


Fig. 3. — Graphite capillary with receiver (before filling).

Before filling, the length of the capillary and of the graphite piece are measured with a 0.01 mm precision. After the filling, the receiver is cut down and the sample is reduced by grinding to the desirable length of the capillary. Each sample has been submitted to one or more radiographic controls to verify the way in which the metal has filled the capillary.

## MEASUREMENTS AND RESULTS

The determination of the diffusion coefficients has been achieved through radioactivity measurements carried out in different ways. Among these, two differ principially : the measurement of the entire capillary, and the measurement of the radioactive isotope's penetration through the length of the capillary.

In both cases one determines a specific activity, marked $C$, of the whole or of a portion of the capillary, and a specific activity marked $C_0$ of the metallic bath of the reservoir. The $C/C_0$ ratio shows the proportion in which the diffusion has taken place and permits the calculation

---

[12] L. Yang, M. T. Simmad and G. Derge, *Trans. A.I.M.E.*, **206**, 1577 (1956).

[13] R. F. Grace and G. Derge, *Trans. A.I.M.E.*, **212**, 331 (1958).

of the diffusion coefficient by applying the relationships (1) and (2)

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2l} x \exp\left[ - \frac{(2n+1)^2\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} \right] \quad \text{(I)}$$

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[ - \frac{(2n+1)^2\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} \right] \quad \text{(II)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{(III)}$$

Equations (I) and (II) are obtained from Fick's second law (III) by integrating the differential equation with partial derivatives for the initial and the boundary conditions fulfilled in the undertaken experiments. The initial conditions are : $C = 0$ for $t = 0$ and $0 < x < l$; and the boundary conditions are : $C = C_0$ for $x = 0$ and $C = 0$ for $x = l$, when $t > 0$.

The relationship (I) represents the most general form of the integral equation and shows the concentration $C$ of the diffusing element in any point at a distance $x$ from the diffusion interface, after time $t$, in a capillary of total length $l$, the diffusion taking place with the self-diffusion coefficient $D$.

The relationship (II) representing the average of the function of relationship (I) makes it possible to calculate the diffusion coefficient $D$ from the mean value of the activity $\overline{C}$ measured on the integral sample.

The values of the specific activities $C$ and $C_0$ must be obtained in the same measurement conditions, meaning by respecting strictly the measure geometry and the geometry of the samples. To obtain the values of $C_0$, before or after each diffusion, one takes samples out of the bath and fills capillaries of same dimensions as those submitted to diffusion.

The measurement of portions of the capillaries, as required by relationship (I) has been carried out by inserting between the counter and the sample two thick lead plates leaving between them a free slit-shaped aperture. The width of the aperture can be modified according to the section of the sample to be measured, in our case 1.5 mm. Between two measurements, the sample is displaced with a distance equal to the slit's width.

Figures 4 and 5 present the self-diffusion coefficients of indium in the molten compound, in the coordinates $\ln D = f(1/T)$. The self-diffusion coefficients of figure 4 have been obtained through measurements on whole samples, while those of figure 5 were obtained from slit-measurements. In both diagrams, each value represents the result of a diffusion experiment in which two capillaries have taken part. The diffusion coefficients obtained through slit-measurements are systematically slightly bigger than those resulting from measurements on whole samples.

The slit-measurements have the advantage of permitting the appreciation of the way in which the diffusion process has taken place. The penetration curve shows if the diffusion has taken place in the whole capillary and if the boundary conditions required for the integration of Fick's equation (equation III) have been fulfilled. The constancy of the values of the diffusion coefficient, obtained by slit measurements of a given sample, is also an indication of the observance of the normal diffusion conditions. The fact that the diffusion coefficient results as an average of several determinations on a single sample is one of the method's advantages. The

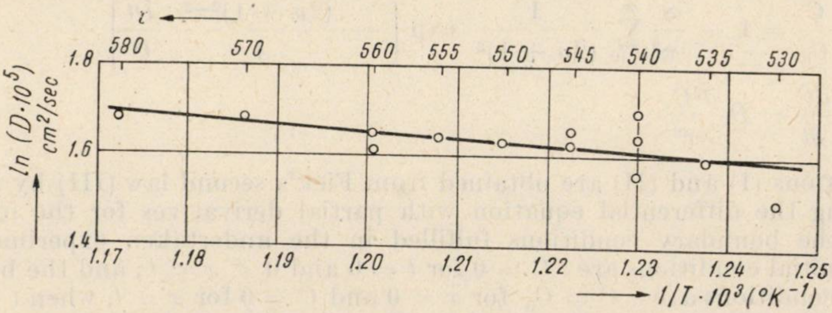


Fig. 4. — Variation of the self-diffusion coefficient of indium in the molten InSb compound. Measurements on whole samples.

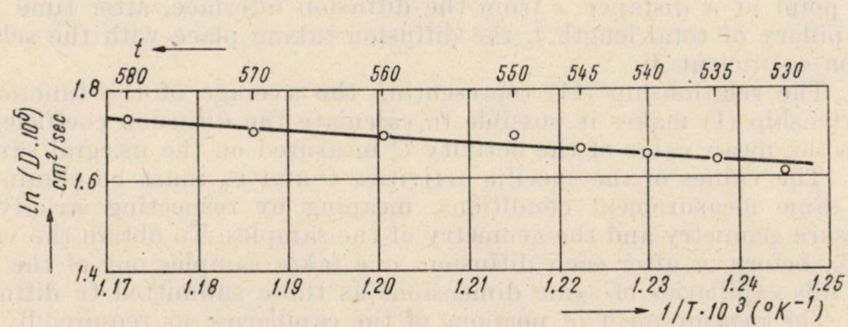


Fig. 5. — Variation of the self-diffusion coefficient of indium in the molten InSb compound. Measurements on sample sections.

measurements on portions of the capillary are unfortunately affected by the solidification conditions which can lead to the distortion of the concentration gradient in the capillary and thus to the diminishing in the result's precisions. Figure 6 gives a penetration curve obtained after a diffusion at 550°; figure 7 gives the corresponding values of the diffusion coefficient. The first points in figure 6 have lower values than those they should have, taking into account the fact that at the open end of the capillary the ratio $C/C_0$ must become equal to 1. The diffusion coefficient obtained from the activity values near the open end of the capillary are correspondingly lower, as can be seen in figure 7. For this reason, the average diffusion coefficient of the slit measured sample, calculated by taking into account only the diffusion coefficients with approximately the same value, will be greater than the diffusion coefficient obtained by the whole sample measurement.

In the case of whole samples measurements, the repartition of the tracer in the capillary does not exert any practical influence on the measurement. The possible effects of solidification such as segregation, transport of material, contractions or cavities are no longer sources of error. On the other hand the breaking of some bits of the capillary when unfastening it from its support, a risk which must be taken into account in the case of hard and breakable compounds, can change very much the diffusion coefficient, especially if the loss takes place at the active end of the capillary. In such cases the erroneous result cannot be corrected as in the case of the slit-measurements where a diffusion coefficient represents the average of several determinations on different portions of the sample.

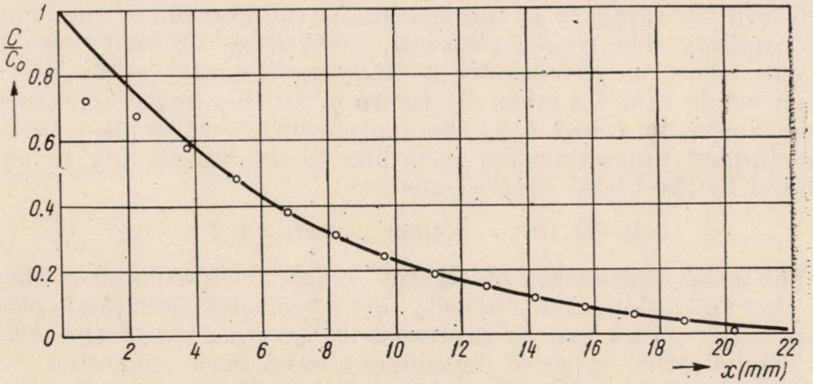


Fig. 6. — Penetration curve of the radioactive tracer on the capillary's length (self-diffusion at 550°).

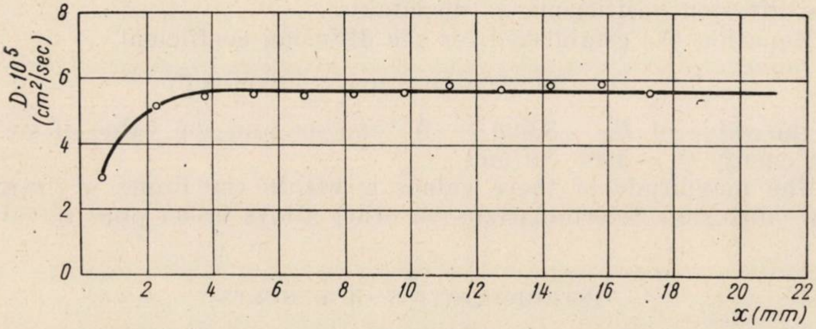


Fig. 7. — Self-diffusion coefficients measured on sections of the sample from fig. 6.

By performing both types of measurements, there exists the possibility of verifying the validity of measurements on whole samples through the slit-measurements. A rigorous control of the samples brings us to the conclusion that in a series of capillaries the diffusion has not taken place correctly. Such capillaries cannot be taken into account when determining the diffusion coefficients. The preliminary attempts undertaken before adequate working conditions for the studied alloy were established have also given numerous results which had to be given up after analysis. This was due chiefly to the high contraction undergone by the compound by melting and to the failure in establishing a perfect contact between the liquid in the capillary and that in the reservoir. This inconvenience has been avoided by welding a higher quantity of compound than that absorbed in the capillary at the melting, to the free end of the compound in the capillary. The results obtained, checked by different types of measurements allow us to consider as fully representative the determinations on whole samples given by figure 4. In this figure constructed on the coordinates ln $D$ and $1/T$, the experimental results place themselves in the simplest approximation according to the line having an equation calculated by the "least square" method :

$$\ln (D . 10^5) = 3.4089 - 1461.3\, 1/T \tag{IV}$$

The linear dependency of figures 4 and 5 corresponds to the viewpoint that diffusion and viscosity are thermally activated processes, obeying a law which can be expressed by an equation of the Arrhenius type. Though other types of dependency have been suggested [14-16] and some experimental checking in favour of them has been undertaken [6,17,18] the Arrhenius type equation represents a general approximation good enough for all cases. Especially for the not too wide ranges of temperatures, which is the case in our experiments, we consider any other expression of the diffusion coefficients as disputable.

Equation (V) established for the diffusion coefficient :

$$D = 30.23 \times 10^{-5} \exp(-2903/RT) \tag{V}$$

gives the value of $D_0 = 3.023 \times 10^{-4}$ cm²/sec and the value of the activation energy $Q = 2903$ cal/mol.

The magnitude of these values is within the limits of the experimental diffusion determinations on other alloys or on pure metals. [1,19]

## INTERPRETATION OF RESULTS

The diffusion coefficients determined on pure molten metals may be used to estimate the factors of the relationships which express the dependency of the diffusion coefficient of other quantities. The relationships used to this purpose cannot yet originate in a theory able to explain or foresee all properties of the liquid. One nevertheless cannot overlook the fact that when correlating certain characteristic features of the liquid metals, a series of regularities appear which can be expressed as more or less empiric relationships.

Even if the attempts to formulate certain theories on diffusion cannot ensure for themselves a fundamental basis starting from the theories of

[14] R. A. Swalin, *Acta Met.*, **7**, 736 (1959).
[15] M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
[16] R. J. Reynik, *Appl. Phys. Letters*, **9**, 239 (1966).
[17] C. H. Ma and R. A. Swalin, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3014 (1962).
[18] N. H. Nachtrieb, E. Fraga and C. Wahl, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2353 (1963).
[19] "Physical Chemistry of Process Metallurgy", Pittsburgh, 1959, p. 503.

the liquid state, and even if there exists the risk of the appearance of too many theories, and of a still higher number of relationships to which the calibration constants can be indefinitely adopted to better explain the already known facts (since it is well known that the insertion of a greater number of constants may lead to a better agreement between the relationship and the results), and notwithstanding the criticism that the efforts to explain the results already known are not rewarded by the possibility of foretelling new results, we associate ourselves to the opinion that an interpretation of the experimental results is still useful and that it is better to back even an imperfect theory, than none.

There have been expressed opinions about the existence of a correlation between the transport properties of the melt and the former properties of the solid.[1, 20] In many cases such correlations can be established only qualitatively from the variation of the properties of the melt *versus* composition as compared to the equilibrium diagram of the respective system.[21, 22]

On the other hand, a great number of attempts have been made to establish quantitative relationships between the diffusion coefficients and the characteristic properties of the melts. Thus the diffusion coefficient was mostly correlated to the viscosity, or relationships for the diffusion coefficient variation with the temperature were suggested. In the case of the metallic liquid state, the experimental checking was carried out on pure molten metals. For alloys, the correlations which can be established between the diffusion coefficient and other parameters can be more abundant as the characteristic parameters of the alloy may be also taken into consideration. Thus the correlation between the diffusion coefficient in the liquid and the partial molar enthalpy of the alloy was studied.[3, 4, 23] Regarding the correlation between the diffusion coefficients of the molten alloy and the structure prior to melting, the establishing of a relationship is more difficult owing to the complexity of the structures in which alloys crystallize. From this point of view the melts of the defined compounds have a special position towards other alloys, the compound crystallizing in a homogeneous structure possessing its own crystalline lattice, as pure metals do. The X-ray diffraction curves of the molten compounds present intensity maxima, the position of which suggest that they can easier be associated to the structure of the solid compound, than to that of the constituent elements. The structural particularities of the compounds justify the attempt, made in this paper, to correlate the self-diffusion coefficients in the melt with certain parameters of the crystalline structure in the same way as proceeded until now with the liquids consisting of pure metals. A link between the diffusion in the melt and the former structure of the solid, in the case of pure metals, has been presented by Saxton and Sherby[20] in the form of relationship $D_0 = CM^{-1/2}$ where $D_0$ is the preexponential coefficient of Arrhenius' equation in cm²/sec, $M$ the atomic mass of the element given in grams and $C$ is a constant with the value $7.0\times10^{-3}$ for the metals having before the melting a body-centered cubic structure, and $3.5\times10^{-3}$ for the metals crystallizing in compact structures (face-centered cubic and compact hexagonal). In the case of semimetals where covalent bonds and metallic bonds are present, the constant $C$ of the mentioned formula becomes a function of the coordination number or of the number of covalent bonds. The value of $C$ decreases rapidly with the growth in the coordination number more than in the case of metals, as a consequence of the more pronounced differences among the structures of the semimetals (fig. 8).

---

[20] H. J. Saxton and O. D. Sherby, *Trans. A.S.M.*, **55**, 826 (1962).

[21] V. K. Grigorovici, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Tepln. Nauk, Met. i Topl.*, **3**, 24 (1961).

[22] A. M. Korolkov, *Issled. splavov tsvetn. met.*, **4**, 68 (1963).

[23] Y. P. Gupta, *Acta Met.*, **14**, 1007 (1966).

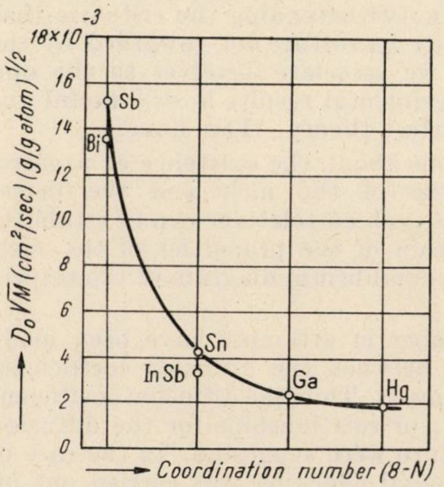


Fig. 8. — Possible dependency of the preexponential factor of the diffusion coefficient on the coordination number of crystalline structures with covalent bonds.

The InSb compound crystallizes in a structure similar to that of the diamond, in which each atom is in the center of a tetrahedron, in the corners of which the atoms of the other element are found, the coordination number being thus 4. The bonds between the atoms are typically covalent.

Making use of the value of $D_0$ as determined for the self-diffusion of indium in molten InSb, and of the atomic mass of indium, the value of the product $D_0\sqrt{M}$ is placed satisfactorily as compared to the curve in figure 8 which was plotted for semimetals. The difference between the atomic mass of indium and antimony being very slight the use of a mean value of the masses or of the value of antimony mass does not influence appreciably the result.

The influence of the structure before solidification on the diffusion coefficients in the melt must certainly be explained as a result of the existing connection between the solid state structure and the structure of the liquid. While the structure of the solid has an indirect influence on the diffusion process in the melt, the structure of the liquid has a direct one. Unfortunately our knowledge about the structure of liquids is not advanced enough to enable us to suggest on its basis a diffusion mechanism for an accurate calculation of the value of the diffusion coefficient. Among the models of the diffusion mechanism some have nevertheless succeeded in establishing correlations between the structural parameters of the liquid and the diffusion coefficient.

Swalin [14] has an attractive theory of the diffusion in liquids based on the local density fluctuations and the cooperative movement of the neighbouring atoms. According to this theory, the diffusion coefficient depends on the coordination number $Z$ which expresses one of the liquid's structural characteristics. The expression of the diffusion coefficient (table 1, relationship (VI)) includes besides $Z$, Boltzmann's constant ($k$), Planck's constant ($h$), the absolute temperature ($T$) and the force constant ($K$) of the interatomic bonds. If within this theory, the fluctuation of the free volumes on which the translation movement of the atoms is based, is expressed by the fluctuation of the coordination number, [24] one obtains the relationship (VII) of table 1.

*Table 1*

**Comparison of the diffusion theories**

| Author | Relationship | $r_{\mathrm{In}}$ (computed) $10^{-8}$ cm |
|---|---|---|
| Swalin | $D = \frac{k^2 T^2 Z}{8 h K}$ (VI)<br>$D = \frac{k T R^6 (\delta Z)^2}{108 . h r^4}$ (VII) | 2.48 |
| Stokes-Einstein | $D = \frac{k T}{6 \pi r \eta}$ (VIII) | 0.462 |
| Sutherland | $D = \frac{k T}{4 \pi r \eta}$ (IX) | 0.694 |
| Li-Chang | $D = \frac{kT (Z - \tau)}{2 Z \eta} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$ (X) | 0.727 |
| Walls-Upthegrove | $D = \frac{k T}{2 \pi r (2b + 1) \eta}$ (XI) | 0.89 |

In relationship VII the diffusion coefficient depends on the characteristic values of the liquid's structure $R$ and $\delta Z$, where $R$ is the radius of the first coordination sphere and $\delta Z$ is the relative fluctuation of the coordination number. The expression of $\delta Z$ is $\delta Z = (\overline{\Delta Z^2})^{1/2} Z$, in which $\overline{\Delta Z^2}$ is the mean square fluctuation.

---

[24] L. A. Koledov, *Fiz. Met. i Metalloved.*, **15**, 260 (1963).

The value of the first coordination sphere radius may be directly obtained from the curve of radial distribution of the atoms. The value of the relative fluctuations of the coordination number is also calculated from radial distribution curves. The structural studies on molten alloys are not too numerous; fortunately for the molten InSb compound there exists an X-ray study, from which a radial distribution curve [25] has been constructed.

By introducing the diffusion coefficient obtained by us into relationship (VII), as well as the values $R$ and $\delta Z$ from the structural determinations, there results the radius of the diffusing particle (table 1) with a value twice as high as the ionic radius of indium. Such overestimated values of the radius of the diffusing particle can be obtained also when applying Swalin's theory to pure metals melts. [2,26]

Owing to the analogy between the process of diffusion and viscous flow, both being dependent on the mobility of the atoms, a series of relationships between the diffusivity and viscosity have been suggested. Some of these relationships include characteristic values of the liquids structure. The application of such relations for nonideal solutions encounters difficulties because the viscosity is not determined by the same parameters as the diffusivities. Equations proposed for the relationship between the coefficients of viscosity and diffusion comprise a single fundamental length parameter, which cannot account for chemical or electrical interactions between unlike atom pairs. Thus in metallic solutions of the type studied in this paper, with negative excess enthalpies, expressing attractive atomic interactions, fewer possibilities on density fluctuations in the vicinity of unlike atoms may be presumed. Then, diffusion coefficients calculated with an equation which takes into account, to a certain extent, the real structure of this liquid, e.g. the Li-Chang equation (X), will be smaller than the diffusion coefficients calculated from equations which do not contain parameters of the liquid structure, e.g. Stokes-Einstein equation (VIII) and Sutherland equation (IX). When using these equations in order to calculate the radius of the diffusing particle on the basis of experimentally determined diffusion coefficients, the above considerations mean that Li-Chang equation will foretell for the radius of the diffusing particle a greater value than Stokes-Einstein and Sutherland equations. The values presented in table 1 agree with the above considerations.

The magnitudes entering the equations presented in table 1 have the following significances: $D$ = self-diffusion coefficient; $\eta$ = viscosity coefficient; $r$ = radius of the diffusing particle; $T$ = absolute temperature of the melt; $k$ = Boltzmann's constant; $h$ = Planck's constant; $Z$ = coordination number; $\delta Z$ = relative fluctuation of the coordination number; $R$ = radius of the first coordination sphere; $K$ = force constant of the interatomic bond; $V/N$ = volume of the diffusing particle $(V/N)^{1/3} = 2r$; $\tau$ = number of nearest neighbours in one layer; $b$ = ratio between the radius of the diffusing particle and the interatomic distance in the liquid. The quantities with which the diffusion coefficient is correlated in table

---

[25] H. Krebs, H. Weyand and M. Hanka, *Angew. Chem.*, **70**, 468 (1958).

[26] H. A. Walls and W. R. Upthegrove, *Acta Met.*, **12**, 461 (1964).

1, such as the characteristic parameters of the liquid structure or the viscosity, have been computed from the determinations existing in the literature. Thus the relative fluctuation of the coordination number has been computed by numerical integration [27] of a function which includes in its terms the radial distribution function $g_{(r)}$, in its turn computed from the published [25] radial distribution curve. The viscosity of the molten alloy was calculated from the value of the free activation energies of the viscous flow [28] and the density data [29] from the literature.

When comparing the radius obtained for the diffusing particle with the atomic radius of indium one must take into account that the value of the latter differs according to its way of determination from 0.81 Å (the value of Pauling's crystalline radius and of the multivalent radius of indium) to 1.66 Å (the value of the metallic radius of indium). Between these values are located : Goldschmidt's ionic radius of 0.92 Å, Pauling's ionic univalent radius of 1.04 Å and the tetrahedral covalent radius of 1.44 Å. These values are determined from solid state diffraction studies from the interatomic distance in halides, oxides or metals, on the basis of the assumption of the additive nature of atomic radius. The size of the atomic radius is certainly affected by the coordination number and by the type of the binding forces of the atoms. It is therefore so much the more difficult to determine the real value of the atomic radius of indium in the melt of the compound InSb. It is nevertheless logical to suppose that the atomic radius has a role of the highest importance in liquid state diffusion, and that it can be used as a comparison criterion of the diffusion theories.

Walls and Upthegrove equation (XI), which comprises a geometrical parameter $b$ relating particle size to interparticle spacing, leads to a good approximation for the radius of the diffusing particle.

When applying the relationships between diffusivity and viscosity to the molten alloys, one must consider that, besides the atomic size factor, in the mechanism of the diffusion and viscous flow other factors are also present : one may consider either the distinct friction coefficients characteristic of each type of atom pairs in the melt, or the individual activated transfers having different activation energies according to the exact environment of the particle making the jump. In both cases, in the correlation diffusivity-viscosity, one foresees the necessity of taking into account the character of the atomic interactions. This can be done either directly by building the relationship with several transport characteristics proper to each element in the alloy, or by introducing thermodynamic quantities in the correlating expression.

---

[27] I. Ganovici and L. Ganovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 879 (1968).
[28] D. A. Petrov and V. M. Glazov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **120**, 293 (1958).
[29] N. P. Mokrovskii and A. R. Regel, *Zhur. Tekhn. Fiz.*, **22**, 1281 (1952).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 879–884 (1968)

# ON THE FLUCTUATION OF THE COORDINATION NUMBER OF THE InSb COMPOUND IN LIQUID STATE

I. GANOVICI and LUCIA GANOVICI

Physical Chemistry Laboratory of Molten Metals
Research Center of Physical Chemistry, Bucharest
str. Dumbrava Roşie, 23

*Received December 27, 1967*

The function $g(r) = v\rho(r)$ has been calculated from the atomic radial distribution curve obtained by X-ray diffraction on the InSb compound in liquid state at 540°. By numeric integration of the function $g(r)$ one has computed the average coordination number $(\overline{Z_1})$, the quadratic fluctuations $\overline{(\Delta Z_1)^2}$ and the cubic fluctuations $\overline{(\Delta Z_1)^3}$ of the first coordination number. One has constructed the distribution function of the coordination numbers in Gaussian approximation.

The quantitative interpretation of the atomic radial distribution curves obtained by X-ray diffraction on different liquids, represents one of the principal methods for the study of the microstructure of liquids. It was thus possible to determine the coordination numbers and the most probable interatomic distances of the liquids studied and to compare their structure to the corresponding crystalline structures.

The coordination numbers obtained in this way cannot characterize completely the structural particularities of the liquids, as they represent only corresponding average values submitted to certain thermal fluctuations. The existence of these fluctuations is visible on the curve of the atomic radial distribution $g(r)$. Even the first maximum, the most marked of the curve, is not perfectly solved on the side of the great distance $r$ which points towards the existence of a regrouping of the atoms of the first coordination sphere, as a result of the thermal agitation. The computing of fluctuations of the coordination number is necessary because it represents a first measurement of the local digression of the liquid structure from the corresponding crystalline structure. In certain structural models of the liquids, these fluctuations are used to the theoretic evaluation of some experimentally measurable quantities. We may quote as an example the comparison of the experimentally determined diffusion coefficients to the values calculated from different models suggested.[1]

Making use of the Bogoliubov method one can calculate the quadratic fluctuations of the number of particles of a certain volume $G$ of the liquid, starting from the relationship:

---

[1] N. Petrescu, St. Zămîrcă, I. Ganovici and L. Ganovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 865 (1968).

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int_G\int_G [F_2(q,\ q') - F_1(q)\,F_1(q')]\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}q' \tag{1}$$

where — $N_G$ is the average number of particles of $G$,
— $F_1$, $F_2$ are the first and second order correlation functions of particles in a liquid,
— $v$ is the average volume for a particle.

If instead of a certain volume $G$, we consider a volume $G'$ centered around a particle as located at the origin of the system of coordinates, and if we replace the conditional correlation functions by the superior order simple correlation function, we have:

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2} = \overline{N_{G'}} + \frac{1}{v^2}\int_{G'}\int_{G'} [F_3(q,\ q',\ 0) - F_2(q,\ 0)\,F_2(q',\ 0)]\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}q' \tag{2}$$

In the case of a uniform liquid

$$F_2(q,\ 0) = g(|q|);\ F_2(q,\ q') = g(|q - q'|) \tag{3}$$

in which $g(|q|)$ is the atomic radial distribution function constructed from the X-ray diffraction curves on liquids.

As the order three correlation function is unknown till now, one may write it for an approximate calculation in the form:

$$F_3(q,\ q',\ 0) = F_2(q,\ q')\,F_2(q,\ 0)\,F_2(q',\ 0) + F_3(q,\ q',\ 0) - \\ - F_2(q,\ q')\,F_2(q,\ 0)\,F_2(q',\ 0) \tag{4}$$

Replacing (3) and (4) in (2) one can separate the quadratic fluctuations into two terms:

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2} = \overline{(\Delta N_{G'})^2_1} + \overline{(\Delta N_{G'})^2_2} \tag{5}$$

where

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2_1} = \overline{N_{G'}} + \frac{1}{v^2}\int_{G'}\int_{G'} g(|q|)g(|q'|)\,[g(|q - q'|) - 1]\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}q' \tag{6}$$

and

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2_2} = \frac{1}{v^2}\int_{G'}\int_{G'} [F_3(q,\ q',\ 0) - g(|q|)\,g(|q'|)\,g(|(q - q'|)]\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}q' \tag{7}$$

The first part of the fluctuation (6) depends only on the atomic radial distribution function and therefore can be directly calculated. One obtain thus, after simple transformations, for the first coordination sphere:

$$\overline{(\Delta Z_1)^2} = \overline{Z}_1 + \frac{8\pi}{v^2}\int_0^{r_1}\int_0^{r_1} g(r)\,g(\rho)\left\{\int_{|r-\rho|}^{|r+\rho|} [g(t) - 1]\,t\,\mathrm{d}t\right\} r\,\rho\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\rho \tag{8}$$

where

$$\overline{N}_{G'} = \overline{Z}_1 = \frac{4\pi}{v}\int_0^{r_1} g(r)\, r^2\, \mathrm{d}r \tag{9}$$

represent the average number of atoms for the first coordination sphere, and $r_1$ the position of the first minimum of the curve $g(r)$.

The second part of the fluctuation (7) cannot be directly calculated but only evaluated, as the correlation function $F_3(q, q', 0)$ is unknown. A complete neglecting of this part has its correspondent in the theory of liquids with the superposition approximation. [2] One can show that the destruction of the order in the liquids is greater than that calculated with only the first term in (5), and therefore :

$$\overline{(\Delta N_{G'})^2_2} > 0 \tag{10}$$

The lower limit of the fluctuation is given by (8) and, in this case the real fluctuations of the coordination number are evidently greater than those computed.

From the experimental distribution curve $4\pi r^2 \rho(r)$ of the InSb compound in liquid state at 540° obtained from X-ray diffraction by Krebs and coworkers [3] we have computed the curve $g(r) = v.\,\rho(r)$ shown in figure 1. We have also calculated the volume $v = \dfrac{1}{\rho_0}$ from the curve $4\pi r^2 \rho_0$ and we have found the value $v = 31.62$ Å$^3$.

To evaluate the quadratic fluctuations of the first coordination number of the InSb compound in liquid state at 540° we have integrated numerically the relationships (8) and (9) in which the function $g(r)$ and $v$ are the above ones. We have achieved the numerical integration by Simpson's method with $\Delta r = 0.05$Å and $r_1 = 3.63$ Å read on the computed curve $g(r)$. In table 1 the results of our calculations are given.

*Table 1*

**Structural data obtained for liquid InSb**

| Temperature °C | $r_1$ Å | $\overline{Z}_1$ | $\overline{Z}_1 \sqrt{\overline{(\Delta Z_1)^2}}$ | $\delta Z_1 = \dfrac{\sqrt{\overline{(\Delta Z_1)^2}}}{\overline{Z}_1}$ | $\overline{(\Delta N_G)^3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 540 | 3.65 | 5.87 | 1.38 | 0.23 | +58.2 |

It is well known that the solid InSb crystallizes in a tetrahedric lattice similar to that of zinc blende, with a coordination number 4. The higher value of the average coordination number of the liquid InSb near the melting point ($\overline{Z}_1 = 5.87$) shows a rearrangement of the atoms in the melt similar to a cubic lattice ($z = 6$).

---

[2] I. Z. Fisher, "Statistical theory of liquids", University of Chicago Press, Chicago, 1964, p. 84.

[3] H. Krebs, H. Weygand and M. Haucke, *Angew. Chem.*, **70**, 468 (1958).

For the relative fluctuation of the first coordination number $\delta Z_1$ we have obtained the value 23% and according to the relationship (5) the real size of the fluctuations will be bigger. The high level of the fluctuation of the first coordination number in liquid InSb is an argument in favour of the fact that the ordering of the atoms in the melt may be interpreted rather as a density effect than as a rearrangement of the atoms in a cubic lattice.[4] Our results may be compared to those determined for a series of simple liquid metals.[4, 5]

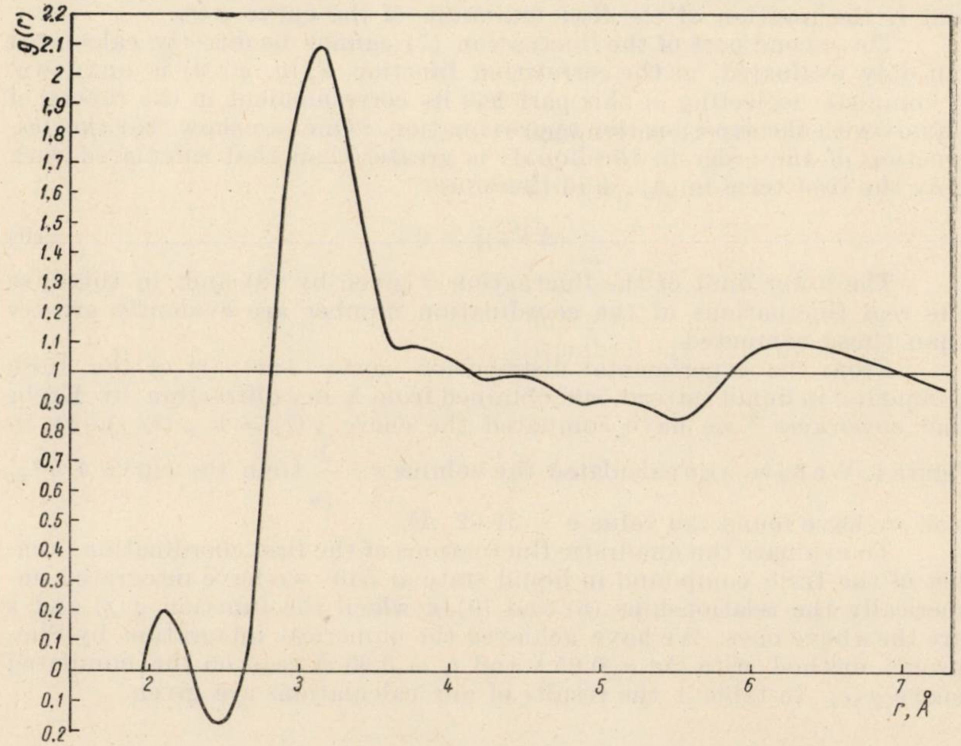


Fig. 1. — Atomic radial distribution function of the liquid InSb (540°).

Owing to these fluctuations, the real number of atoms which are found instantaneously in a coordination volume greatly differ from the average value obtained, $\overline{Z}_1$. Therefore the quantitative description of the neighbouring atom distribution in liquids, is not reflected only by $\overline{Z}_1$ but also by the distribution function of the coordination numbers $W(Z_1)$.[6]

As known from the theory of probability [7] in order to establish the distribution law, all moments of the sought distribution ($\overline{Z^0}$, $\overline{Z^1}$, $\overline{Z^2}$ ... ..., $\overline{Z^n}$) should be known.

---

[4] V. K. Prohorenko and I. Z. Fisher, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 1852 (1959).

[5] I. Z. Fisher and V. K. Prohorenko, "Kriticheskie iavleniya i fluktuatsii v rastvorakh", Izd. An. S.S.S.R., Moscow, 1960, p. 142.

[6] I. Z. Fisher and V. K. Prohorenko, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **3**, 41 (1959).

[7] O. Onicescu, G. Mihoc and C. T. Ionescu-Tulcea, "Calculul probabilităţilor şi aplicaţii', Ed. Acad. Bucharest, 1956, p. 273.

This is impossible for the actual state of the theory of liquids as the correlation functions of all orders for real liquids are not known. An approximate solution of the problem is obtained by using only the first three moments $\overline{Z^0} = 1$; $\overline{Z^1} = \overline{Z_1}$; $\overline{Z^2} = (\overline{Z_1})^2 + (\overline{\Delta Z_1})^2$ and by admitting that a Gauss-type distribution is a good first approximation for the function we are seeking

$$w(Z_1) \approx C \exp\left[-\frac{(\overline{Z_1} - \overline{Z_1})^2}{2(\overline{\Delta Z_1})^2}\right] \tag{11}$$

where the constant is determined from norming conditions. Making use of the values in table 1, we have obtained for the InSb liquid compound the following expression for the distribution law in a Gaussian approximation :

$$W(Z_1) \approx 0.29 \exp\left[-\frac{(Z_1 - 5.87)^2}{3.78}\right] \tag{12}$$

In figure 2 we present graphically the distribution $W(Z_1)$ according to relationship (12), the ordinates being taken after an arbitrary scale.

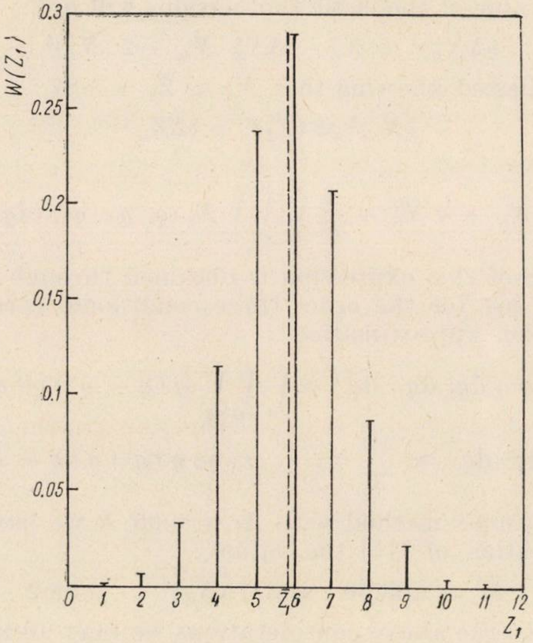


Fig. 2. — Distribution function of the coordination number.

The high value of the relative fluctuation of the first coordination number is made here evident by the nondetermination of the coordination number.

It must nevertheless be expected that the real distribution of the coordination numbers will not be as symmetrical as Gauss function. The asymmetry is due to a fluctuation of the coordination number namely its increase for liquids with an open structure and decrease for liquids with a close-packing structure. As the real distribution cannot be constructed for reasons shown above, the asymmetry of fluctuations of the coordination numbers can be determined knowing the sign and value of the cubic fluctuation $\overline{(\Delta Z_1)^3}$, hence taking into consideration the moment of the third power too.

Thus, the case $\overline{(\Delta Z_1)^3} > 0$ corresponds to a fluctuation of the first coordination number in increasing sense and the case $\overline{(\Delta Z_1)^3} < 0$ corresponds to its fluctuation when diminishing. [8]

For the exact calculation of $\overline{(\Delta Z_1)^3}$ one needs the order four correlation function $F_4(q, q', q'', q''')$ which is not yet known. For this reason one can make only an approximate evaluation replacing the calculation of $\overline{(\Delta Z_1)^3}$ by the calculation of $\overline{(\Delta N_G)^3}$ that is the cubic fluctuations of the number of particles in a certain arbitrarily disposed volume $G$ of the liquid, equal in size to the volume of the first coordination sphere. One can consider that such a replacement does not introduce essential errors in the solving of the problem.

Thus the value of the cubic fluctuations will be[2] :

$$\overline{(\Delta N_G)^3} = \overline{N_G^3} - 3\overline{N_G^2} \cdot \overline{N_G} + 2\,(\overline{N_G})^3 \tag{13}$$

This can be evaluated knowing that $\overline{N_G} \approx \overline{Z}_1 = 5.87$ :

$$\overline{(N_G)^2} \approx (\overline{Z}_1)^2 + \overline{(\Delta Z_1)^2}$$

and

$$\overline{(N_G)^3} = -2\,\overline{N_G} + 3\,\overline{N_G^2} + \frac{1}{v^2}\int_G \int_G \int_G F_3(q, q', q'')\, \mathrm{d}q\, \mathrm{d}q'\, \mathrm{d}q'' \tag{14}$$

The value of this expression is obtained through numerical integration, making use for the order three conditional correlation function of the superposition approximation :

$$\int_G \int_G \int_G F_3(q, q', q'')\, \mathrm{d}q,\, \mathrm{d}q',\, \mathrm{d}q'' \approx \int_G \int_G \int_G g(|q - q'|)\, g(|q - q''|)\, g(|q' - q''|)\, \mathrm{d}q\, \mathrm{d}q'\, \mathrm{d}q'' \approx \frac{4\pi}{3} r_1^3 \int_G \int_G g(|q|)\, g(|q'|)\, g(|q - q'|)\, \mathrm{d}q\, \mathrm{d}q' \tag{15}$$

Using Simpson's method with $\Delta r = 0.05$ Å we have obtained by numerical integration of (15) the values :

$$\overline{N_G^3} = 293.60 \quad \text{and} \quad \overline{(\Delta N_G)^3} = +58.2$$

According to the above considerations we may admit that $\overline{(\Delta Z_1)^3} = +58.2$ which means that the asymmetry of the real distribution function $W(Z_1)$ is towards an increase in the coordination number in molten InSb.

The absence, due to thermal fluctuations, of a determined coordination of the particles in liquids, is essential for the structure as well as for the physical properties of the liquids and therefore the study of the fluctuation forms a chapter of high interest in the theory of liquids.

---

[8] V. K. Prohorenko, O. I. Samoilov and I. Z. Fisher, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **125**, 356 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 885—890 (1968)

# ÉTUDE DES HÉTÉROPOLYÉLECTROLYTES DE WOLFRAM AVEC DES IONS MÉTALLIQUES TRANSITIONNELS PAR RADIOÉLECTROPHORÈSE

RALUCA RIPAN et N. PASCU
Institut de chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59—65

*Reçu le 1^er^ décembre 1967*

On a effectué une étude du comportement en solution des hétéropolyanions (h.p.a.) de wolfram avec des ions métalliques transitionnels ($Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Fe^{3+}$) par radioélectrophorèse sur papier, dans des solutions tampon d'acide acétique, d'acide acétique + chlorure de sodium, eau et chlorure de sodium aux pH suivants : 2,27 ; 2,85 ; 2,00 ; 3,00 ; 2,45 ; 2,62, 3,55 ; 4,10 ; 4,32 ; 4,55 ; 4,80 ; 5,25 ; 5,80 ; 6,62 ; 6,70 ; 7,40 ; 7,07 et 9,15. O a établi l'intervalle de stabilité des h.p.a. : $[H_3Zn^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]^{7-}$ (pH = 5,80 — 7,07), $[H_3Ni^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]^{7-}$ (pH = 5,80—6,70), $[H_3Ni^{2+}O_6Fe^{3+}O_4W_{11}O_{32}]^{6-}$ (pH = 4,10—4,80), la non-équivalence et la différence de coordination entre les deux ions métalliques et l'ion central des h.p.a.

En poursuivant l'étude des hétéropolyélectrolytes (h.p.e.) de la classe des hétéropolyanions (h.p.a.) de wolfram avec des ions métalliques transitionnels, comme ion central, [1-9] Ripan et ses collaborateurs étendent le champ de recherche de ces types de combinaisons en obtenant de nouveaux représentants, [10] avec les ions métalliques de même nature et de nature différente de celle de l'ion central, et ils leur attribuent les formules suivantes [11,12] :

$$\text{I. } X_7\,[H_3Zn^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]\cdot nH_2O$$
$$\text{II. } X_7\,[H_3Ni^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]\cdot nH_2O$$
$$\text{III. } X_6\,[H_3Ni^{2+}O_6Fe^{3+}O_4W_{11}O_{30}]\cdot nH_2O$$
$$X = Na^+,\ NH_4^+,\ K^+$$

---

[1] L. C. W. Baker et T. P. Mc Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).

[2] L. C. W. Baker et V. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4744 (1959).

[3] R. Ripan, Gh. Marcu et I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 71 (1960).

[4] I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 77 (1960).

[5] R. Ripan et I. Todoruţ, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, 9 (1963).

[6] R. Ripan et Al. Duca, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 3, (1963).

[7] R. Ripan şi Al. Duca, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **12**, 199 (1964).

[8] R. Ripan et Gh. Marcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 51 (1965).

[9] L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang et L. L. Koh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2329 (1966) ; « International Conference on Coordination Chemistry », Saint-Moritz. Bad Switzerland, September 5—9, 1966, p. 421.

[10] R. Ripan, Al. Duca, D. Stănescu et M. Puşcaşiu, *Z. anorg. allg. Chem.*, **347**, 333 (1966).

[11] R. Ripan et D. Stănescu, *Rev. Chim. min.* (sous presse).

[12] R. Ripan et M. Puşcaşiu, *Z. anorg. allg. Chem.* (sous presse).

Dans le présent travail on a étendu l'étude des hétéropolyélectrolytes de wolfram par radioélectrophorèse [13] aussi aux combinaisons complexes I—III, avec deux ions métalliques transitionnels en hétéropolyanion, en les marquant avec : $^{185}$W, $^{65}$Zn, $^{63+65}$Ni et $^{55+59}$Fe.

On a déterminé en solution l'intervalle de pH, dans lequel les combinaisons I—III manifestent de la stabilité ; la non-équivalence et la différence de coordination entre les deux ions métalliques dont l'un est l'ion central de l'hétéropolyanion (h.p.a.).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les synthèses des combinaisons complexes I—III[10] ont été effectuées en partant du wolframate de sodium et de l'acétate des métaux respectifs, en milieu aqueux au pH= 6, 0—6,5 pour I et II et au pH = 4,5 pour III, intervalle de pH dans lequel les combinaisons manifestent la stabilité optimale. La purification a été effectuée par recristallisation répétée. On a effectué la préparation et on a travaillé avec du sel d'ammonium.

On a synthétisé les sortes de complexes suivantes I—III, en marquant un seul élément :

Le complexe I a été marqué : $^{185}$W et $^{65}$Zn ;

Le complexe II a été marqué : $^{185}$W $^{65}$Zn et $^{63+65}$Ni ;

Le complexe III a été marqué : $^{185}$W $^{63+65}$Ni et $^{55+59}$Fe.

En vue d'effectuer l'étude de ces combinaisons complexes par radioélectrophorèse sur papier à haute tension, on a préparé les solutions tampons suivantes, de différents pH :

1. Acide acétique $1.10^{-1}$M, pH = 2,85 ;
2. Acide acétique 1 M, pH = 2,27 ;
3. Acide acétique 2 M, pH = 2,00 ;
4. Acide acétique $5.10^{-2}$ M, pH = 3,00 ;
5. Acide acétique $1.10^{-1}$ M + Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 2,45 ;
6. Acide acétique $5.10^{-2}$ M + Chlorure de sodium $2,5.10^{-2}$ M, pH = 2,62 ;
7. Acide acétique $1.10^{-2}$ M + Chlorure de sodium $5.10^{-3}$ M, pH = 3,00 ;
8. Acide acétique $1.10^{-3}$ M + Chlorure de sodium $5.10^{-4}$ M, pH = 3,55 ;
9. Acide acétique $5.10^{-4}$ M + Chlorure de sodium $5.10^{-5}$ M, pH = 4,10 ;
10. Acide acétique $5.10^{-5}$ M + Chlorure de sodium $2,5.10^{-6}$ M, pH = 4,32 ;
11. Acide acétique $2,5.10^{-5}$ M + Chlorure de sodium $1,2.10^{-6}$ M, pH = 4,55 ;
12. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 4,80 ;
13. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 5,25 ;
14. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 5,80 ;
15. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 6,62 ;
16. Eau bidistillée, pH = 6,70 ;
17. Eau bidistillée, pH = 7,40 ;
18. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 7,07 ;
19. Chlorure de sodium $5.10^{-2}$ M, pH = 9,15.

Les solutions de chlorure de sodium 13, 14, 15, 18, 19 et d'eau bidistillée 17 ont été amenées aux pH indiqués, par une solution très diluée d'hydroxyde d'ammonium ($1.10^{-2}$ M).

Les déterminations de pH ont été effectuées à l'aide d'une électrode en verre, avec un potentiomètre soviétique du type LPU-01.

On a préparé ensuite les solutions de recherche (C = $10^{-3}$M) en dissolvant à froid les monocristaux de complexe marqué I—III, dans chaque sorte de solution tampon (1—19).

---

[13] R. Ripan et N. Pascu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 263 (1967).

Toutes les déterminations radioélectrophorétiques ont été effectuées à tour de rôle avec chaque solution tampon, en utilisant pour charger les bandes de papier, la solution à étudier de la combinaison complexe I—III préparée dans le même tampon, au même pH.

Pour toutes les déterminations on a utilisé du papier chromatographique Whatman N° 1.

La dimension des bandes de papier chromatographique était de : 2 × 35 cm, 3× 35 cm et 4,35 cm.

Les bandes de papier chromatographique ont été chargées avec la solution étudiée du complexe (0,02 ml, 0,04 ml, 0,06 ml, 0,08 ml, et 1,10 ml) dans le centre, et le point isoélectrique a été déterminé d'une manière précise avec une solution de glucose.

Les déterminations radioélectrophorétiques ont été effectuées à l'aide d'une source de courant continu stable.

Les radiophoréogrammes ont été obtenus à l'aide d'une installation automatique de radiochromatographie sur papier, composée des pièces suivantes : radiochromatographe pour papier FN 452, muni d'une sonde de scintillation FH 421 à tête *béta*, compteur électronique FH 49 et enregistreur potentiométrique pH = 585.

Les résultats représentés dans les figures 1—3 illustrent seulement les points nodaux de transformation des combinaisons complexes I—III, dans les milieux tampons utilisés aux déteerminations radioélectrophorétiques, les autres données expérimentales n'ont pas été relatées étant similaires à celles présentées.

## DISCUSSION ET RÉSULTATS

Les vastes recherches effectuées récemment [9] sur la structure des hétéropolyélectrolytes de wolfram avec des ions métalliques transitionnels, comme ion central en hétéropolyanion, établissent une nouvelle formule générale $[H_3M^{+m}O_6X^{+x}O_4W_{11}O_{30}]^{-(14-m-x-h)}$ de ces combinaisons complexes et leur analogie structurale [11,12].

### *Intervalle de stabilité des hétéropolyanions I—III*

H; *p.a.* I, pH = 5,80—7,07 (voir radiophoréogrammes 3 et 4 de la fig. 1) présentant la stabilité optimale au pH = 6,40.

H; *p.a.* II, pH = 5,80—6,70 (voir radiophoréogramme 3 fig. 2) présentant la stabilité optimale au pH = 6,25.

H; *p.a.* III, pH = 4,10 — 4,80 (voir radiophoréogramme 3 de la fig. 3) présentant la stabilité optimale au pH = 4,45.

Dans ces intervalles de stabilité les radicaux complexes des hétéropolyanions I—III, qui ont dans la molécule un seul élément marqué (wolfram, métaux transitionnels), émigrent comme composés unitaires à l'anode (+), tel qu'il ressort des radiophoréogrammes présentés, qui redonnent la radioactivité mesurée sur la bande de papier chromatographique.

En dehors de ces intervalles de stabilité les hétéropolyanions I—III se décomposent dans le dérivé mononucléaire qui émigre à l'anode (+) et l'un des ions métalliques qui émigre à la cathode (—), comme on peut le voir dans les radiophoréogrammes présentés dans les figures : fi-

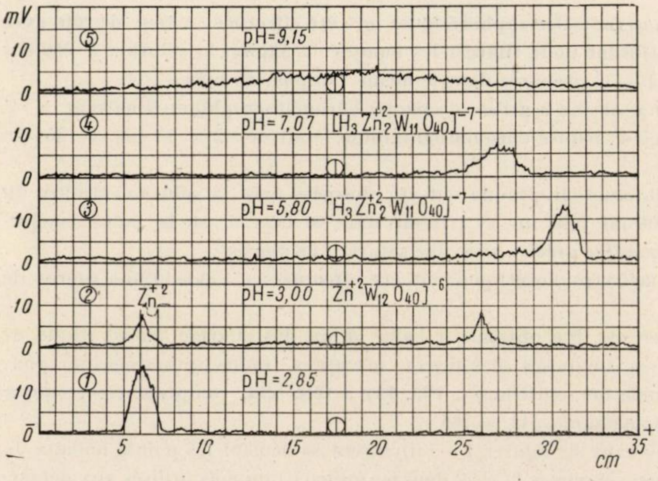


Fig. 1. — Radiophoréogrammes h.p.c. I.

Bande 3 × 35 cm ; Point de chargement ; vol. de la solution : 0,06 ml ; *1*, $CH_3COOH$ $1.10^{-1}M$, pH = 2,85 ; E = 2000 V ; I = 24 mA ; temps d'exposition : 30′ ; *2*, $CH_3COOH$ $5.10^{-2}M$, pH = 3,00 ; E = 2000 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 30′ ; *3*, NaCl $5.10^{-2}M$, pH = 5,80 ; E = 1 300 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 25′ ; *4*, Nac l $5.10^{-2}M$, pH = 7,7 ; E = 1325 V ; I = 16 mA ; temps d'exposition : 25′ ; *5*, NaCl $5.10^{-2}M$., pH = 9,15 ; E = 1350 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 25′.

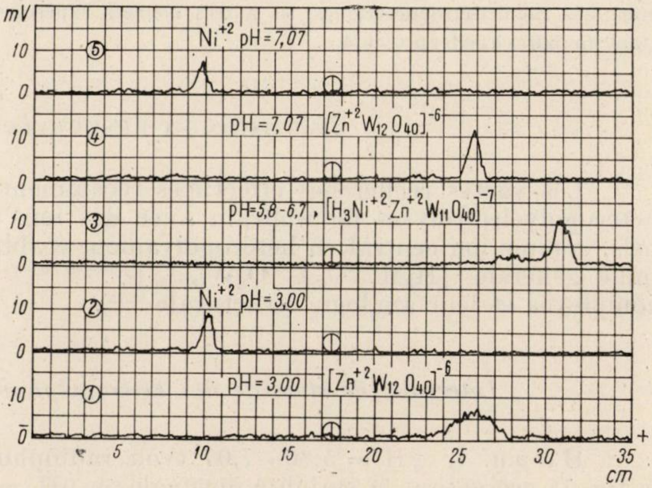


Fig. 2. — Radiophoréogrammes h.p.c. II.

Bande : 4 × 35 cm ; Volume de charge : 0,1 ml ; Point de chargement ; *1*, $CH_3COOH$ $5.10^{-2}M$, pH = 3,00 ; E = 1625 V ; I = 4 mA ; temps d'exposition 15′ ; *2*, $CH_3COOH$ $5.10^{-2}M$, pH = 3,00 ; E = 2000 V ; I = 4 mA ; temps d'exposition : 10′ ; *3*, NaCl $5.10^{-2}M$, pH = 5,8 ; E = 2000 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 15′ ; *4*, NaCl $5.10^{-2}M$, pH = 7,07 ; E = 1400 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 15′ ; *5*, NaCl $5.10^{-2}M$, pH = 7,07 ; E = 1400 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 15′.

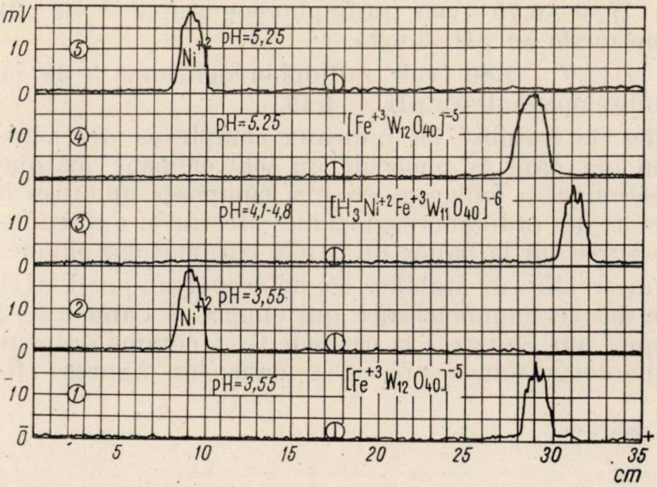


Fig. 3. — Radiophoréogrammes h.p.c. III.

Bande : 3 × 35 cm ; Volume de charge : 0,06, 0,04 ml ; Point de chargement ; *1* et *2*, $CH_3COOH$ $1.10^{-3}M$ + NaCl $5.10^{-4}M$, pH = 3,55 ; E = 1350 V ; I = 2 mA, temps d'exposition : 25′ ; *3*, $CH_3COOH$ $1.10^{-4}M$ + NaCl $5.10^{-5}M$, pH = 4,10 ; E = 1575 V ; I = 2mA ; temps d'exposition : 25′ ; *4* et *5*, NaCl $5.10^{-2}M$, pH = 5,25 ; E = 1300 V ; I = 12 mA ; temps d'exposition : 25′.

gure 1 (2,5), figure 2 (1,2 ; 4,5) et figure 3 (1,2 ; 4,5). Le schéma de décomposition des h.p.a. I—III :

$$[\mathrm{H_3Zn^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}}]^{7-} \dashrightarrow [\mathrm{Zn^{2+}W_{12}O_{40}}]^{6-} + \mathrm{Zn^{2+}}$$

$$[\mathrm{H_3Ni^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{12}O_{30}}]^{7-} \dashrightarrow [\mathrm{Zn^{2+}W_{12}O_{40}}]^{6-} + \mathrm{Ni^{2+}}$$

$$[\mathrm{H_3Ni^{2+}O_6Fe^{3+}O_4W_{11}O_{30}}]^{6-} \dashrightarrow [\mathrm{Fe^{3}{}_{+}W_{12}O_{40}}]^{5-} + \mathrm{Ni^{2+}}$$

Des données expérimentales, il résulte que dans les h.p.a. I et II, l'ion central est le $\mathrm{Zn^{2+}}$, tétracoordiné, tandis que l'autre ion $\mathrm{Zn^{2+}}$, dans le premier, et l'ion $\mathrm{Ni^{2+}}$, dans le deuxième, sont hexacoordinés. [11] Dans l'h.p.a. I, les deux ions $\mathrm{Zn^{2+}}$, bien qu'ils soient de même nature et qu'ils aient la même charge, ne sont pas équivalents structuraux et par conséquent, ils sont différemment coordinés. La situation est similaire aussi dans l'h.p.a. II, qui a les deux ions métalliques de nature différente et la même charge. Les deux ions métalliques $\mathrm{Zn^{2+}}$ et $\mathrm{Ni^{2+}}$, hexacoordinés des h.p.a. I et II sont faiblement liés dans la molécule du complexe et se détachent facilement en milieu acide et alcalin. L'ion central $\mathrm{Zn^{2+}}$, tétracoordiné des h.p.a. I et II est plus fortement lié dans la molécule du complexe. La force de cette liaison se manifeste dans la stabilité beaucoup plus grande du dérivé mononucléaire $[\mathrm{Zn^{2+}W_{12}O_{40}}]^{6-}$, comprise dans l'intervalle de pH $= 3{,}0-9{,}15$. Pour le pH $= 2{,}85$ le dérivé mononucléaire se décompose (électrophoréogramme 1, fig. 1), et par suite tous les ions zinc du complexe émigrent à la cathode (+).

Le h.p.a. I a un intervalle de stabilité (pH) un peu plus grand que le h.p.a. II, comme il ressort des électrophoréogrammes 3 et 4, figure 1, et 3 de la figure 2, par suite du fait que les deux ions métalliques sont de même nature et ont la même charge. La stabilité approximativement la même des deux h.p.a. I et II, un peu plus grande chez le premier est dictée par l'ion central $\mathrm{Zn^{2+}}$, qui imprime à ceux-ci la stabilité maximale.

Dans le h.p.a. III, les ions métalliques transitionnels sont de nature et de valence différentes (2 + et 3 +), ils ne sont pas des équivalents structuraux et sont différemment coordinés. L'ion $\mathrm{Fe^{3+}}$ est l'ion central coordiné tétraédrique, tandis que l'ion $\mathrm{Ni^{2+}}$ est périphérique coordiné hexaédrique,[12] le premier de valence supérieure est plus fortement lié dans la molécule du h.p.a. que le deuxième. La force de liaison se manifeste par la stabilité beaucoup plus grande du dérivé mononucléaire $[\mathrm{Fe^{3+}W_{12}O_{40}}]^{5-}$, comprise dans l'intervalle de pH $= 3{,}55-9{,}15$ (fig. 3).

On observe dans les déterminations radioélectrophorétiques que le h.p.c. III, par rapport à I et II, se forme en milieu plus acide et qu'il a un domaine de stabilité plus restreint qu'eux, spécialement que II, dont il a le même ion périphérique, hexacoordiné de même nature et de valence différente (2 + et 3 +) ; l'ion à valence supérieure est celui qui forme l'ion central du h.p.a. ; dans le cas des ions de même valence mais de nature différente, l'ion central est celui qui donne la plus grande stabilité à l'h.p.a.

La formation et la stabilité de l'h.p.a. en solution sont en fonction de la nature et de la valence des deux ions métalliques ; la stabilité est maximale lorsque la nature et la valence des ions sont les mêmes, elle diminue un peu au cas où seule la nature de l'un des ions change et diminue davantage lorsque changent, à la fois, la nature et la valence des ions.

## CONCLUSION

1. Dans le présent mémoire on a synthétisé pour la première fois les h.p.c. I—III avec des atomes marqués et l'on a étudié son comportement en solution par radioélectrophorèse sur papier à haute tension.

2. On a établi l'intervalle de stabilité des h.p.a. I—III et des dérivés mononucléaires qui en résultent, comme suit :

I. pH = 5,80—7,07
II. pH = 5,80—6,70
$Zn^{2+}W_{12}O_{40}^{-6}$, pH = 3,00—9,15

III. pH = 4,10—4,80 $Fe^{3+}W_{12}O_{40}^{5-}$, pH = 3,55—9,15

3. Les recherches effectuées sur les h.p.a. I—III établissent la non-équivalence et la différence de coordination entre les deux ions métalliques et détermine celui qui est l'ion central du h.p.a.

4. L'intervalle de stabilité et de formation de ces h.p.c. est en fonction de la nature et de la valence des deux ions métalliques, l'ion à valence supérieure est celui qui forme l'ion central du h.p.a., dans le cas des ions de même valence mais de nature différente, l'ion central du h.p.a. est celui qui leur donne la plus grande stabilité.

Revue Roumaine de Chimie. **13**, 891–897 (1968)

# DISSOLUTION DE L'OR EN SOLUTION DE THIO-URÉE

S. TĂTARU

**Section de recherches technologiques pour métaux rares, Bucarest-Măgurele**

*Reçu le 24 avril 1967*

On donne les résultats des recherches sur la dissolution de l'or en solutions faiblement acides de thio-urée et on trouve que celles-ci constituent de bons agents de dissolution pour l'or. On a étudié l'influence de la concentration de l'acide et de la thio-urée des solutions sur la solubilisation de l'or et on a établi les concentrations optimales de ces réactifs. Les métaux lourds tels que : le cuivre, le plomb et le zinc qui accompagnent souvent l'or dans les matières premières minérales ont une influence négative sur sa dissolution par la thio-urée. Les résultats ont été vérifiés sur un minerai aurifère.

Etant donné son affinité maximale envers l'électron, l'or est le métal le plus noble :

$$Au = Au^{+} + e \qquad E_0 = 1,68 \text{ v} \qquad (1)$$

et

$$Au = Au^{3+} + e \qquad E_0 = 1,50 \text{ v} \qquad (2)$$

Reynolds qui a obtenu en 1868 pour la première fois de la thio-urée a remarqué que cette substance a la propriété de dissoudre l'or et l'argent[1]. Quoique le phénomène présente une importance théorique particulière, il n'a pas trouvé jusqu'à présent des applications industrielles, surtout à cause du fait qu'en 1887 le procédé technologique d'extraction de l'or par cyanuration a été breveté et qu'on a construit les années suivantes en Nouvelle-Zélande et en Afrique du Sud[2] les premières installations de cyanuration basées sur ce procédé.

Initialement on a supposé que les métaux précieux forment avec la thio-urée des combinaisons complexes du type $AuCl.2CSN_2H_4$ ou $Ag_2O.CSN_2H_4$. Kurnakov établit la formule $AgNO_3.nCSN_2H_4$ pour le complexe de thio-urée et argent en précisant que n varie de 1 à 3, en fonction des proportions initiales de l'azotate d'argent par rapport à la thio-urée.[3] Ultérieurement Plaksin a patenté un procédé d'extraction de l'or du minerai et des produits de traitement à l'aide des solutions acides de thio-urée.[4] L'intérêt pour ce problème a grandi à la suite de la découverte accidentelle de Davankov, qui, en essayant de réduire l'or à l'intérieur des résines échangeuses d'ions a observé que, aucun des agents essayés ne peut réduire l'or absorbé par les ionites jusqu'à la forme métallique, tandis que la thio-urée produit dans un milieu acide une élution effective sur l'entière quantité d'or fixée à l'intérieur des granules de résine. [5] La découverte d'un agent d'élution beaucoup plus efficace et plus facile à manipuler que les solutions concentrées de cyanure ou de sulfocyanure proposées auparavant [6,7] a ouvert des perspectives favorables à l'utilisation de l'échange ionique dans la hydrométallurgie de l'or. [8-11]

---

[1] I. E. Reynolds, *Ann. Chem. Pharm.*, **150**, 235 (1868).

[2] I. Hamilton, « Cyaniding Gold and Silver Ores », New York, 1921, p. 45.

[3] N. S. Kurnakov, *Zhur. Russkoi Physikokhimitcheskogo ob-va*, **1891**, 559.

[4] I. N. Plaksin et M. A. Kozhukhova, Avtorskoie svidetelstvo S.S.S.R., N° 62487 (1943).

Les expériences ci-dessous ont eu pour but de déterminer les conditions optimales de dissolution de l'or dans des solutions faiblement acides de thio-urée.

## MODE DE TRAVAIL

Pour l'étude de la dissolution de l'or dans des solutions de thio-urée on a utilisé des plaquettes en or électrolytique de poids déterminé, de la thiou-urée et de l'acide chlorhydrique *p.a.* La mise en contact avec les solutions acides de thio-urée a été faite dans des verres munies d'un agitateur mécanique. Dans toutes les expériences ci-dessous, à l'exception des cas spécialement mentionnés, l'agitation a été faite à la vitesse de 60 tr/mn. Tous les réactifs ont été ajoutés d'une manière concomitante, au commencement de l'expérience et nulle correction de la concentration au fur et à mesure de leur consommation n'a été faite sur le parcours. Les durées de mise en contact et la composition des solutions ont été variées en fonction des besoins de l'expérience.

Dans la solution résultée après la lixiviation on a déterminé l'or par essai quantitatif et le métal non dissous a été séparé de la solution, lavé á l'acide chlorhydrique 0,5 M et ensuite à l'eau distillée, séché à 105° et pesé. Dans le cadre des expériences on a étudié l'influence des différents facteurs sur la dissolution de l'or notamment la concentration de l'acide chlorhydrique et de la thio-urée en solution, l'influence de l'oxydant et de certains métaux pouvant accompagner l'or dans les matières premières.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### *Influence de la concentration de la thio-urée sur la dissolution de l'or*

En agitant pendant 6 h un granule d'or pesant 114 mg avec des solutions contenant 2 % HCl, 0,02 % $H_2O_2$ et des quantités variables de thio-urée on a déterminé la quantité d'or dissoute en fonction de la concentration de la thio-urée en solution initiale. Les résultats obtenus sont figurés au tableau 1.

---

[5] A. B. Davankov et V. M. Laufer, *Zhur. priklad. Khim.*, **32**, 117 (1959).

[6] F. Nachod, U. S. Patent n° 2371119 (1945).

[7] F. H. Burstall, P. I. Forrest, N.F. Kember et R. A. Wells, *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 1648 (1953).

[8] J. Davison, F. O. Read, F. D. L. Noakes et T. V. Arden, *Bull. Inst. Min. and Met.*, **2**, 35 (1961).

[9] S. Tătaru, « Primenenie ionoobmennoi tekhnologhii v usloviakh flotzionno-tzianistogo protzessa » (thèse), MISIS, Moscou, 1962.

[10] S. Tătaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 10 (1965).

[11] S. Tătaru, *Rev. Roum. Sci. Techn, Sér. Métall.*, **1**, 3 (1966).

*Tableau 1*

**Influence de la concentration de la thio-urée en solution initiale sur la solubilité de l'or**

| Concentration $CS(NH_2)_2$ g/l | Or non dissous mg | or dissous |
|---|---|---|
| 0 | 114 | 0 |
| 1 | 114 | 0 |
| 2 | 113,98 | 0,02 |
| 5 | 113,9 | 0,1 |
| 10 | 112,8 | 1,8 |
| 20 | 111,0 | 3,4 |
| 30 | 107,2 | 6,8 |
| 40 | 109,4 | 5,7 |
| 50 | 100,8 | 12,5 |
| 60 | 95,0 | 17,8 |
| 70 | 86,5 | 28,1 |
| 80 | 60,0 | 43,5 |
| 90 | 41,0 | 67,2 |
| 100 | 41,0 | 74,0 |
| 125 | 50,4 | 52,6 |
| 150 | 100,5 | 14,2 |
| 175 | 105,1 | 10,1 |
| 200 | 107,0 | 6,7 |

Du tableau ci-dessus on peut déduire qu'il y a une concentration optimale de la thio-urée en solution initiale qui conduit à la solubilisation maximale de l'or. Cette concentration optimale peut être considérée de 9—10 %, ce qui concorde avec les observations antérieures.[4,9] La baisse du rendement de dissolution de l'or avec la croissance de la concentration de thio-urée au-dessus de 10 % est due très probablement à la décomposition intense de celle-ci dans le cas de plus fortes concentrations, avec dégagement de soufre élémentaire. Celui-ci, en déposant à la surface du granule d'or empêche l'accès de la solution d'attaque à la surface de l'or et freine ainsi la réaction de dissolution. L'intensification de l'agitation n'a pas conduit à l'amélioration de la dissolution ce qui peut constituer une preuve de la stabilité de l'écran de soufre à la surface du granule d'or. La continuation de l'expérience avec le même granule d'or mais après un lavage préalable avec de l'acide chlorhydrique a démontré que l'or peut continuer à être dissous à l'aide des solutions de 9 % thio-urée + 2 % HCl. On a obtenu également, en dissolvant dans de l'eau régale le granule resté d'or et en précipitant ensuite le metal de la solution à l'aide du sulfate d'hydrazine, un précipité fin d'or, qui soumis à l'attaque par des solutions acides de thio-urée s'est intégralement dissous après agitation pendant 3h.

### *Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique*

On a étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la dissolution de l'or par thio-urée, en agitant un granule d'or avec des solutions de thio-urée, auxquelles on a ajouté de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration désirée. Les autres paramètres ont été maintenus constants et ils ont eu les valeurs suivantes : concentration de la thio-urée 90g/l, concentration initiale du $H_2O_2$ 0,2 g/l, durée de mise en contact 24 h, vitesse de rotation 60 tr/mn. Les résultats obtenus sont figurés au tableau 2.

*Tableau 2*

**Dissolution de l'or en solution de thio-urée en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique ***

| Concentration HCl % | Or dissous |
|---|---|
| 0,5 | 1,8 |
| 1,0 | 2,4 |
| 1,5 | 6,2 |
| 2,0 | 9,6 |
| 2,5 | 9,8 |
| 3,0 | 7,6 |
| 3,5 | 7,2 |
| 4,0 | 6,0 |
| 5,0 | 5,4 |
| 7,5 | 5,8 |
| 10,0 | 5,0 |

* La dissolution a été étudiée sur le même granule d'or soumis succéssivement à l'action de la solution d'acide clorhydrique de différentes concentrations.

L'existence d'une concentration optimale d'acide chlorhydrique d'approximativement 2—3 % est probablement conditionnée par la nécessité d'une concentration minimale d'acide qui lie l'or ionisé. Des concentrations d'acide dépassant cette valeur décomposent la thio-urée et réduisent sa capacité de dissolution.

### *Influence des impuretés de la solution*

L'or est accompagné très souvent dans la nature par des métaux lourds tels que : le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, ainsi que d'autres métaux et non-métaux qui au cours du traitement chimique des minerais passent en solution, en différentes proportions, en la rendant impure. Les recherches ci-dessous ont eu pour but la détermination de l'influence des métaux lourds de la solution sur la dissolution de l'or par solution chlorhydrique de thio-urée. Les recherches ont été effectuées en agitant un granule d'or avec une solution contenant 9 % de thio-urée, 2 % de HCl et 0,2 g/l de $H_2O_2$, ainsi que des quantités variables de métaux lourds ajoutées sous forme de chlorure (pour le cuivre et le fer respectivement le $CuCl_2$ et le $FeCl_3$). Les résultats obtenus sont figurés au tableau 3.

*Tableau 3*

**L'influence de différentes impuretés sur la dissolution de l'or par la thiocarbamide**

| Concentration de l'élément mg/l | mg d'or dissous en présence de | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cu | Zn | Pb | Fe |
| 0 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 5 | 22,2 | 24 | 19,6 | 24,2 |
| 10 | 21 | 23,0 | 16,0 | 27,4 |
| 20 | 16 | 20,2 | 14,4 | 23,6 |
| 25 | 15,2 | 21,4 | 12,6 | 25,0 |
| 30 | 12 | 19,0 | 9,8 | 24,4 |
| 50 | 7,6 | 16,4 | 7,6 | 20,8 |
| 75 | 5,8 | 16 | 4,0 | 18,2 |
| 100 | 4,2 | 13 | 2,8 | 12,0 |
| 150 | 3,6 | 10 | 1,8 | 6,8 |
| 400 | 3,2 | — | — | — |

Du tableau ci-dessus on peut observer que tous les éléments d'accompagnement réduisent considérablement la dissolution de l'or par les solutions chlorhydriques de thiocarbamide. L'effet négatif maximal est présenté par le cuivre et le plomb. Il est probable que ces éléments réagissent avec de la thio-urée en formant des combinaisons complexes du type $Me^{2+}[CS(NH_2)_2]_r \cdot Cl_2$ qui consomme du réactif ou dépose sous forme de pellicule à la surface du granule d'or en empêchant l'accès de la solution d'attaque à la surface.

En ce qui concerne le comportement exceptionnel du fer il peut être expliqué par le caractère fortement oxydant du chlorure ferrique lequel, pour de faibles concentrations, favorise avec le peroxyde d'hydrogène la dissolution de l'or. Il n'est pas exclu que, dans ces conditions, l'ionisation de l'or par l'oxygène se fasse par l'intermédiaire de l'ion ferrique qui prend l'électron détaché de l'orbite de valence de l'or et le cède ensuite à l'oxygène qui se réduit. On pourrait exliquer de cette manière le degré plus fort de solubilisation de l'or en présence de quantités réduites de fer trivalent.

### *Dissolution de l'or du minerai par solution acide de thio-urée*

La vérification des résultats obtenus en utilisant de l'or métallique, donnés ci-dessus, a été faite sur un échantillon de minerai aurifère récolté le 18–20 octobre 1960 à l'installation de Baia de Arieş. L'échantillon représente « le stérile » du flottage collectif, lequel étant donné la teneur élevée en or non extrait par flottation est soumis à la cyanuration dans les conditions habituelles. Etant donné que la majorité des éléments calcophiles ont été séparés dans le concentré, l'échantillon soumis aux recherches avait une teneur réduite en Pb, Cu, Zn et constitue une matière première favorable aux essais d'attaque par solution chlorhydrique de thio-urée.

Le contenu des principaux composants de l'échantillon a été le suivant%: $SiO_2$—73,4 ; CaO +MgO — 8,7 ; Pb — 0,01 ; Zn — 0,03 ; Cu—0 ; $Fe^{2+}$ — 2,8 ; $Fe^{3+}$ — 1,52 ; S — 1,8 ; $Al_2O_3$ — 7,7. L'or se trouve dans le minerai finement dispersé avec des particules ultramicroscopiques ou colloïdales, forme sous la quelle il ne peut être séparé du minerai que par des procédés chimico-hydrométallurgiques. On peut remarquer dans l'échantillon la teneur réduite en Pb, Zn, Cu qui nuisent à l'attaque de l'or par solution de thio-urée, vu qu'ils ont été éliminés par flottation.

La lixiviation du minerai avec des solutions chlorhydriques de thio-urée a été effectuée en agitant une quantité de 400 g de minerai broyé à 0,15 mm avec 800 ml de solution contenant 9% thio-urée, 2,5% HCl et 0,2% $H_2O_2$, pendant 12 h. Dans ces conditions on a réussi initialement le passage en solution de seulement 48,6% de l'or contenu dans le minerai. En supposant que les faibles extractions ont été dues à la consommation de l'acide chlorhydrique par les éléments solubles du minerai (Ca, Mg, Al) on a répété les expériences après un traitement préalable du minerai avec de l'acide chlorhydrique 10%, pendant 4 h, à froid. La solution résultée a été jetée et le résidu a été lavé trois fois à l'eau, étant soumis après à une mise en contact avec des solutions chlorhydriques de thio-urée de composition optimale. Dans ces conditions, après une agitation de 12 h on a déterminé dans la solution 96,8% de l'or contenu dans le minerai initial. De cette manière on a pu établir le rôle important de l'acide chlorhydrique dans la dissolution de l'or à des rendements d'extraction très élevés. Il est très probable qu'en fonction de la composition chimique-minéralogique de chaque minerai à part, on peut déterminer une concentration optimale de l'acide chlorhydrique en solution de thio-urée, qui assure autant la fixation des métaux solubles du minerai sous forme de chlorures, que la dissolution de l'or à des rendements d'extraction satisfaisants.

Il s'ensuit que la dissolution de l'or en solution acide de thio-urée peut constituer la base d'un procédé technologique de séparation de l'or des minerais. L'utilisation de réactifs communs, à bon marché, et non toxiques pourrait faire de celui-ci un procédé compétitif envers celui utilisé couramment d'extraction de l'or par cyanuration. Il est évidemment nécessaire qu'on précise des conditions optimales de dissolution, la concentration de l'acide chlorhydrique ayant, paraît-il, une importance primordiale dans le cas des matières premières minérales.

En ce qui concerne l'aspect théorique du problème, l'oxydation de l'or et sa dissolution dans la solution de thio-urée ont lieu comme suite du fait qu'un électron est cédé et repris par l'oxygène dégagé du peroxyde. Cette réaction peut avoir lieu seulement dans le cas de la consommation d'une quantité d'énergie plus grande que l'énergie du réseau cristallin de l'or métallique. Dans le système pris en considération, cette énergie peut être fournie par la formation du complexe $AuCl\ [CS\ (NH_2)_2]_2$.

En acceptant ces hypothèses on peut proposer le mécanisme suivant de dissolution de l'or en solution acide de thio-urée et en présence d'un oxydant.

$$Au = Au^+ + e \qquad (1)$$

Le cation $Au^+$ formé à la surface de contact du granule d'or et de la solution réagit avec l'anion $Cl^-$, qui diffusant vers la surface de celui-ci fixe l'or sous forme de AuCl, combinaison connue par sont instabilité.

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^- \qquad (3)$$

$$2H^+ + O^{2-} = H_2O \qquad (4)$$

$$Au^+ + Cl = AuCl \qquad (5)$$

En présence de thio-urée la réaction (5) peut avoir lieu seulement vers la droite étant donné la formation de la combinaison complexe $Au\ [CS(NH_2)_2]_2\ Cl$

$$AuCl + 2CS\ (NH_2)_2 = Au\ [CS\ (NH_2)_2]_2\ Cl \qquad (6)$$

Etant donné l'agitation, le complexe auro-chlor-thio carbamidique résultant de la réaction (6) diffuse de la surface du granule d'or dans le volume de la solution en exposant à la solution d'attaque de nouvelles portions de la surface de l'or qui se dissout d'après le même mécanisme.

## CONCLUSIONS

1. On a étudié la dissolution de l'or en solution acide de thio-urée en déterminant la composition optimale des solutions d'attaques et l'influence de diverses impuretés métalliques de la solution sur le rendement de solubilisation de l'or.

2. Les paramètres optimales ont été vérifiés avec de bons résultats sur un minerai aurifère exploité en Roumanie.

3. On a proposé un mécanisme de réaction qui permet d'expliquer la solubilisation de l'or par des solutions acides de thio-urée.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 891–897 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 899–903 (1968)

# CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF METAL IONS ON PAPER TREATED WITH PHOSPHORIC ESTERS.

## UTILISATION OF TRIALLYLPHOSPHATE FOR THE SEPARATION OF THE MIXTURE: $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$

C. LITEANU and ANA UNGUREANU

Institute of Chemistry, Cluj Branch of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj, str. Donath, 59–65

*Received November 18, 1967*

The chromatographic behaviour of the metallic ions $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$, on paper impregnated with triallylphosphate, was investigated. Hydrochloric, nitric and sulfuric acid in different concentrations were used as elution agents. The $R_f$ values, which show the possibility of separation of the investigated ions, are given as functions of the acid concentration. The relationship between $R_f$ values and the properties of the triallylphosphate as an extractant is shown.

A series of organic solvents utilized on a large scale in extraction, are more and more used in chromatography as eluents [1,2] or as impregnating agents for paper [3–5] and cellulose powder.[6] The selectivity of the separation of different elements manifests itself not only in the extraction but also in chromatography and is connected with the capacity of these solvents to behave as anion exchangers (e.g. tri-n-octylamine[3]), cation exchangers (e.g. di (2-ethyl-hexyl) phosphoric acid [4]), or to form neutral addition compounds with the respective elements (e.g. tri-octylphosphonate, [5] tri-octylphosphate [6]).

The purpose of this work was to study the behaviour of the metal ions $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$ on paper treated with triallylphosphate (TAP). Hydrochloric, nitric and sulfuric acids in different concentrations were used as elution agents. We were also interested in the relationship between $R_f$ values and the properties of the triallylphosphate as an extractant.

---

[1] A. S. Kertes and A. Beck, *J. Chromatog.*, **3**, 195 (1960).

[2] R. Weigman, *Canad. J. Chem.*, **37**, 830 (1959).

[3] C. Testa, *J. Chromatog.*, **5**, 236 (1961).

[4] E. Cerrai and C. Testa, *J. Chromatog.*, **8**, 232 (1962).

[5] E. Cerrai and C. Testa, *J. Chromatog.*, **7**, 112 (1962).

[6] N. M. Cvjeticanin, J. D. Cvorić and I. D. Obrenović-Paligorić, *Bull. Boris Kidrich Inst. nuclear Sci.*, **14**, 83 (1963).

## EXPERIMENTAL

### *Materials and reagents*

The chromatographic paper was treated with solutions of TAP in $CCl_4$ of 0.5 — 1.43 m concentration. Triallylphosphate was sinthesized from phosphorus oxychloride and allyl alcohol. [7] All investigations were carried out on Schleicher-Schuell no. 2043 a paper.

### *Treatment of the paper and procedure*

The solutions of TAP in $CCl_4$ were equilibrated with an equal amount of acid of the highest normality used for elution. After separation, the organic phase was passed through a filter paper to eliminate the traces of inorganic phase. The paper bands (22 × 1.5 cm) were impregnated by dipping into the corresponding solutions for 30 seconds, then dried for 24 hours in air. Solutions of metal ions (chlorides, nitrates and sulfates) in amount of 0.005—0.020 ml. (5—50 μg) of each ion were put on the paper thus treated. The chromatographies were performed by the ascending method in a closed atmosphere. The elution time for 18 cm lasted from 2 to 6 hours depending on the nature and concentration of the acid and on the concentration of the TAP solutions used for treatment of the paper. The concentrations of hydrochloric and nitric acids used for elution were between 0.1 and 10 n and those of the sulfuric acid between 0.1 and 4n. Sulfuric acid of concentrations greater than 4 n attacked the paper, so they could not be used. After the paper eluting and drying, the ions were identified with a 5 % solution of $K_4\,[Fe\,(CN)_6]$, when the following spots were formed : brown for $UO_2^{2+}$, red-brown for $Cu^{2+}$ and blue for $Fe^{3+}$.

### *Triallylphosphate as extracting agent*

The ions $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$and $Fe^{3+}$ were extracted with a 0.1m solution of TAP in $CCl_4$ from hydrochloric, nitric and sulfuric media under the same conditions of concentration as those used for elution. The ratio of the volumes was 1 : 1. Before extraction, the solutions of TAP in $CCl_4$ were equilibrated with the respective acids under the same conditions of concentration under which the extraction should occur. The concentration of the respective metal ions in the solutions from which they were extracted was 0.1 m. After separation, the respective element was determined in both phases as follows. After previous reduction to $U^{4+}$ with zinc amalgam, $UO_2^{2+}$ was volumetrically assayed with $NH_4VO_3$ ; the phenylantranilic acid was used as an indicator. The ions $Cu^{2+}$and $Fe^{3+}$were determined with complexon III, using as indicator murexide for $Cu^{2+}$ and sulphosalicylic acid for $Fe^{3+}$.

## RESULTS AND DISCUSSION

When working on unimpregnated paper, the $R_f$ values for these three ions are scarcely different and practically show no dependence on the hydrochloric acid concentration (the eluent), as indicated in figure 1.

By impregnation of the paper with triallylphosphate, a greater difference of the $R_f$ values was achieved in several cases. Thus, in hydrochloric acid medium, the differences between the $R_f$ values of the ions are the highest (Fig. 2) and there is a good separation.

---

[7] A. D. F. Toy and J. R. Costello (to Victor Chemical Works), U.S.A. Pat. 2.754.315, July 10, 1956 ; *Chem. Abstr.*, **51**, 1244 (1957).

The results obtained by extraction from hydrochloric acid medium are presented in figure 3.

A comparison of the figures 2 and 3 shows that the element which has the lowest $R_f$ values ($Fe^{3+}$), is the best extracted. The ion $Cu^{2+}$, which has the highest $R_f$ values, is not extracted under these conditions ($\alpha \sim 0$). From this point of view, $UO_2^{2+}$ is placed between $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$.

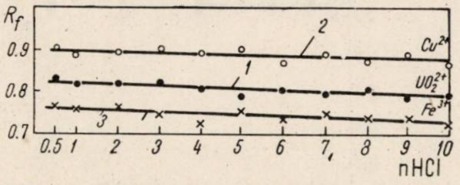


Fig. 1. — Dependence of the $R_f$ values on the hydrochloric acid concentration on untreated paper.

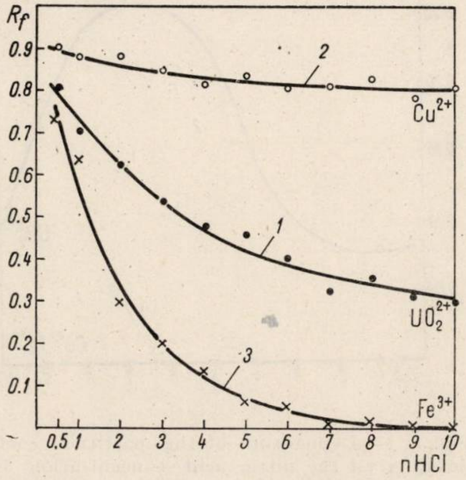


Fig. 2. — Dependence of the $R_f$ values on the hydrochloric acid concentration on paper treated with a solution of 0.5 m TAP in $CCl_4$.

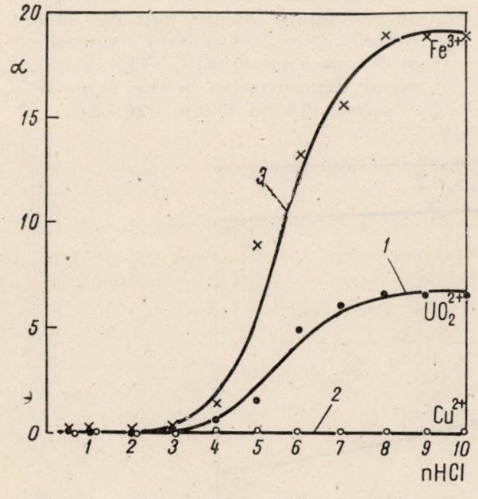


Fig. 3. — Dependence of the partition coefficient $\alpha$ on the hydrocaloric acid concentration in the aqueous phase. Extractant: solution of 0.1 m TAP in $CCl_4$. The initial metal concentration in the aqueous phase: 0.1 m. Temp.: 20–24°.

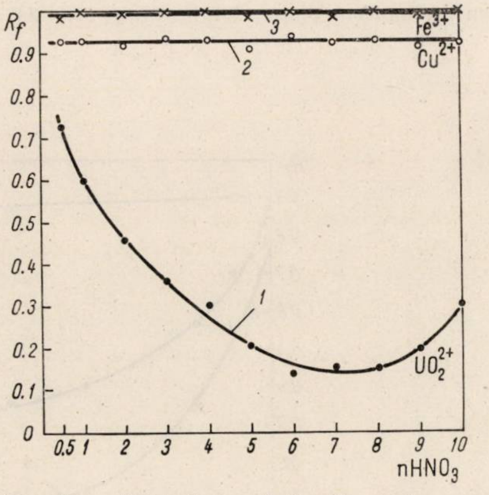


Fig. 4. — Dependence of the $R_f$ values on the nitric acid concentration on paper treated with a solution of 0.5 m TAP in $CCl_4$.

In nitric acid medium, the behaviour of these metal ions is different as compared to the one in hydrochloric acid medium, as shown by figures 4 and 5.

The $R_f$ values for $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$ remain very close and practically constant for all acid concentrations, whereas the $R_f$ values of $UO_2^{2+}$ change over a wide range. That is why in nitric acid medium there is only partial separation of the mixture, namely $UO_2^{2+}$ is separated from $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$.

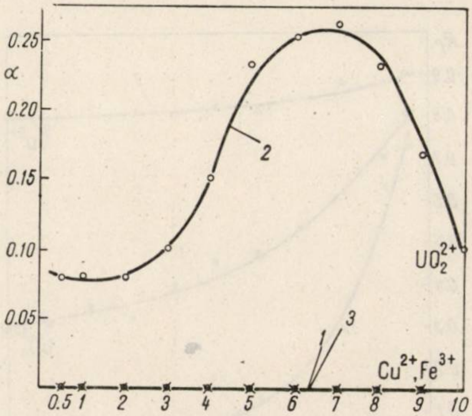


Fig. 5. — Dependence of the partition coefficient α on the nitric acid concentration in the aqueous phase. Extractant : solution of 0.5 m TAP in $CCl_4$. The initial metal concentration in the aqueous phase : 0.1 m. Temp. : 20—24°.

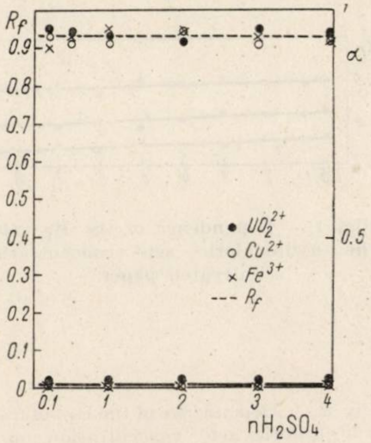


Fig. 6. — Dependence of the $R_f$ values (on the paper treated with a solution of 0.5 m TAP in $CCl_4$) and of the partition coefficient (α : full line on the figure) on the sulfuric acid concentration .Extractant : solution of 0.1 m TAP in $CCl_4$. The initial metal concentration in the aqueous phase : 0.1 m. Temp. : 20—24°.

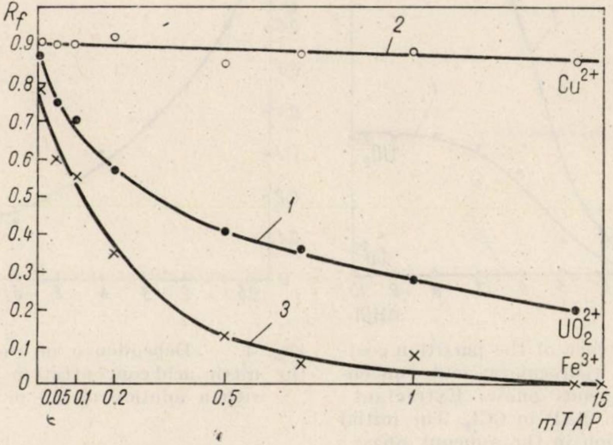


Fig. 7. — The $R_f$ values in dependence on the triallylphosphate concentration used for treatment of the paper.

By comparison of the figures 4 and 5 it has been found that in nitric acid medium (like in hydrochloric acid medium), the higher $R_f$ values ($Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$) the lower the values of the partition coefficient $\alpha$ (in this case $\alpha \sim 0$). The increase of $R_f$ values for $UO_2^{2+}$, respectively the decrease of the partition coefficient $\alpha$ at higher concentrations of nitric acid (over 7 n), is probably due to nitric acid extraction which competes with $UO_2^{2+}$ extraction.

The results obtained in sulfuric acid medium, for both extraction and chromatography, are presented in figure 6.

All the three ions display practically the same $R_f$ values, so that under these conditions there is no separation. The partition coefficient $\alpha$ is practically equal with zero for all the three ions and for all sulfuric acid concentrations.

## THE INFLUENCE OF OTHER FACTORS ON THE $R_f$ VALUES

The $R_f$ values of the investigated ions did not change when duration of the treatment of the paper varied from 30 seconds to 5 minutes. The same values were obtained when hexane was used instead of carbon tetrachloride, but the $R_f$ values are influenced by the concentration of the triallylphosphate solutions (Fig. 7).

It has been found that $R_f$ values of the $Fe^{3+}$ and $UO_2^{2+}$ strongly decrease when the concentration of the triallylphosphate solutions increases, whereas in the case of $Cu^{2+}$ ion, which is not retained by triallylphosphate, the influence is negligible.

## CONCLUSIONS

The experimental data show that a good separation of $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$ can be performed on paper treated with triallylphosphate, using hydrochloric acid of 1—10 n concentration as eluent.

In nitric acid medium one can separate only $UO_2^{2+}$ from $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$. The highest difference between $UO_2^{2+}$ — $R_f$ values and $Cu^{2+}$ —, and $Fe^{3+}$ — $R_f$ values is obtained when nitric acid 7—9 n is used as an eluent.

In sulfuric acid medium the separation is not possible because the $R_f$ values are equal for all the three ions, at all sulfuric acid concentrations.

In all three media the relationship between $R_f$ and the partition coefficient $\alpha$ is that provided by Consden [8] and given by the usual formula

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha k}$$

where k represents the ratio between stationary phase volume and mobile phase volume in the chromatogram.

---

[8] R. Consden, A. H. Gordon and A. J. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 244 (1944).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 899—903 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 905–907 (1968)

# DIE KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG EINIGER AMINE

F. ALBERT, EVA BUTUCEANU und MARGARETA CUPFER

vom Laboratorium für allgemeine Chemie des Polytechnischen Instituts ,,Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bukarest, str. Polizu 1

*Eingegangen am 27. Juni 1967*

Es wird eine Methode für komplexometrische Bestimmung von Benzidin, *p*-Phenylendiamin, *o*-Tolidin, Morpholin und Brucin beschrieben. Es bilden sich komplexe Verbindungen mit Kadmiumsulfat und das überschüssige $Cd^{2+}$ wird mit Komplexon III (EDTA) rücktitriert. Als Indikator verwendet man Eriochromschwarz T. Die Methode führt sowohl in Makro-, als auch in Semimikro- und Mikrobedingungen zu guten Ergebnissen.

Für die komplexometrische Bestimmung der Amine verwendete man bisher Sulfocyanide von Kadmium, Zink, Kobalt, [1] Kaliumjodobismutat, [2-4] Kupferchlorid, [5-6] Kupfersulfat, [7] Quecksilberchlorid [8] und einige Komplexverbindungen von Kadmium, Bismut und Quecksilber: $K_2CdBr_4$, $K_2BiBr_4$, $K_2HgI_4$. [9-14] Gute Ergebnisse wurden insbesondere bei der Alkaloiddosierung erzielt.[15]

In einer vorangehenden Arbeit [16] verwendeten wir Kadmium- und Zinksulfat zur Bestimmung des 2-Naphthylamins in Gegenwart seines Isomeren. 2-Naphthylamin reagiert mit diesen Sulfaten und bildet unlösliche Komplexe, was weiterhin die komplexometrische Titration des Überschusses von $Cd^{2+}$ und $Zn^{2+}$ gestattet, während 1-Naphthylamin diese Reaktion nicht eingeht.

---

[1] G. Marten, *Pharmazie*, **10**, 602 (1955).
[2] N. Iritani und N. Suzuki, *J. Pharm. Soc. Japan*, **83**, 98 (1963).
[3] B. Budesinsky und E. Vanickova, *Cesk. Farm.*, **5**, 77 (1956).
[4] R. Ceglarski und J. Roman, *Farm. Polska*, **18**, 327 (1962).
[5] B. Budesinsky und Korbl, *Chem. listy*, **52**, 1513 (1958); **5**, 579 (1956); **6**, 308 (1957).
[6] B. Budesinsky und E. Vanishkova, *Cesk. Farm.*, **5**, 277 (1956).
[7] A. Gittner-Minderman und K. Baumgarten, *Pharm. Acta Helv.*, **39**, 390 (1964).
[8] J. Erben, *Cesk. Farm.*, **8**, 18 (1959).
[9] V. Schillerova und J. Zyka, *Cesk. Farm.*, **6**, 13 (1957).
[10] B. Budesinsky und J. Korbl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 76 (1960).
[11] B. Budesinsky und E. Vanickova, *Chem. listy* **50**, 1241 (1956).
[12] M. Zaitsev, *Aptechnoe Delo*, **6**, 48 (1957).
[13] A. Castiglioni, *Z. analyt. Chem.*, **156**, 426 (1957).
[14] Chi-Fon Wu und Ju Cheng Hsu, *Acta Pharm. Sinica*, **7**, 78 (1959).
[15] C. Hennart, *Chim. analyt.*, **43**, 449 (1961).
[16] F. M. Albert, E. Butuceanu und M. Cupffr, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 836 (1964).

In der vorliegenden Arbeit erweitert man die Verwendung von Kadmiumsulfat zur Komplexierung anderer Amine. Nach dem Verhalten gegenüber diesem Reagens, werden die 30 studierten Amine in drei Klassen eingeteilt :

a) Amine die quantitativ mit Kadmiumsulfat reagieren und unlösliche Niederschläge bilden : 2-Naphthylamin, Benzidin, *p*-Phenylendiamin, *o*-Tolidin, Morpholin und Brucin.

b) Amine die ebenso mit Kadmiumsulfat reagieren aber teilweise lösliche Niederschläge ergeben : Anilin, Piperidin, α-Aminopyridin, *o*-Toluidin.

Amine die nicht reagieren : Methyl-, Dimethyl-, Äthyl- und Diäthylamine, *m*- und *p*-Tolidin, *o*- und *m*-Phenylendiamin, Aminophenole, Aminobenzoesäuren, Nitroanilin, *o*-Phenetidin, Aminoanthrachinon, γ-Lutidin, Pyridin. Es wurden die Amine der ersten Klasse komplexometrisch bestimmt, durch Titration des $Cd^{2+}$-Überschusses mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) bei pH = 10 ($NH_4OH + NH_4Cl$ Pufferlösung) ; als Indikator wurde Eriochromschwarz T verwendet. Die zwischen den Aminen und dem Kadmiumsulfat gebildeten Kombinationen haben die Form : $CdA'_2SO_4$ und $CdA''SO_4$, wo A' =2-Naphthylamin, Morpholin und Brucin und A'' =*p*-Phenylendiamin, Benzidin und *o*-Tolidin ist. Die beschriebene Methode erlaubt die Dosierung des *p*-Phenylendiamins in Gegenwart des *o*-Isomeren in einem Maximalverhältnis von 1 : 20 (in Mol) und in Gegenwart des *m*-Isomeren im Verhältnis 1 : 1 (in Mol). Es werden gute Ergebnisse erhalten wenn, für alle Amine, mit Ausnahme von Tolidin, statt Kadmiumsulfat Zinksulfat verwendet wird. Dafür kann man aber γ-Lutidin bestimmen.

## EXPERIMENTELLES

Reagenzien : 1 M und 0,1 M wäßr. Lösung von $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$
0,05 M und 0,1 M Komplexon III (EDTA)-Lösung
Pufferlösung ($NH_4OH + NH_4Cl$) : 5,4 g $NH_4Cl$ und 35 ml $NH_4OH$ 25 % in 1000 ml dest. Wasser
Indikator : 1 % Eriochromschwarz T-Lösung.

In einen Kolben führt man bekannte Mengen von Aminen 1 M und 0,1 M Äthanollösungen ein. Nach der Zugabe von $CdSO_4$ im Überschuß (10 ml 1 M- oder 0,1 M-Lösung), läßt man 5—15 min, zum quantitativen Ausfällen, stehen. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser und das Filtrat wird in einen 200 ml Meßkolben gebracht. Mit einer Pipette führt man 10 ml des Filtrats in einen Erlenmeyerkolben. Man gibt $NH_4OH$, bis zu pH = 10 hinzu, sowie 2 ml Pufferlösung und 1—2 Tropfen Eriochromschwarz T. Man titriert mit 0,05 M Komplexon III (EDTA) bis zu einer blauen Färbung. Die Aminmenge berechnet man mit der Gleichung

$$m = \frac{M}{A}(G - V\,F\,a)$$

wo

$M$ — Molekulargewicht der gebildeten Kombination
$m$ — mg Amin in der Ausgangslösung
$A$ — Atomgewicht des Cd (oder Zn)
$G$ — mg $Cd^{2+}$ (oder $Zn^{2+}$)

$V$ — Volumen des Komplexon III (EDTA) in Mol, das bei der Titration verbraucht wurde, im Verhältnis zur Gesamtmenge der Lösung

$F$ — Faktor der Komplexon III (EDTA)-Lösung

$a$ — mg $Cd^{2+}$ (oder $Zn^{2+}$) die mit 1 ml Komplexon III komplexiert wurden

$a$ — 5,6 mg $Cd^{2+}$ für die 0,05 M Lösung und

$a$ — 1,12 mg $Cd^{2+}$ für die 0,01 M Lösung

Für jedes aromatische Amin wurden Serien von zehn Analysen durchgeführt, wobei die Makro-, Semimikro- und Mikromethoden zur Anwendung kamen.

Die Mittelwerte der Differenz betrugen

| | |
|---|---|
| 2-Naphthylamin + $CdSO_4$ | 0,69% |
| *p*-Phenylendiamin + $CdSO_4$ | 0,52% |
| Benzidin + $CdSO_4$ | 0,47% |
| *o*-Tolidin + $CdSO_4$ | 0,67% |
| Morpholin + $CdSO_4$ | 0,66% |
| Brucin + $CdSO_4$ | 0,69% |

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch Verwendung von Kadmiumsulfat konnte man mittels Titration mit EDTA folgende Amine bestimmen : 2-Naphthylamin, Benzidin, *p*-Phenylendiamin, *o*-Tolidin, Morpholin und Brucin.

*p*-Phenylendiamin wurde in Gegenwart der *o*- und *m*-Isomeren bestimmt. Die von uns vorgeschlagene Methode, in der man Kadmiumsulfat verwendet, hat den Vorteil der Spezifizität indem man in manchen Fällen die Bestimmung von Aminen in Gegenwart anderer Amine ausführen kann.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 909–912 (1968)

# UN NOUVEAU RÉACTIF ORGANIQUE UTILISÉ DANS LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER. L'IDENTIFICATION ET LA SÉPARATION DU $Cu^{II}$, DE L'$Hg^{II}$, DU $Co^{II}$, DU $Ni^{II}$, DU $Zn^{II}$

E. POPPER, EUGENIA FLOREAN et P. MARCU

Faculté de Pharmacie, chaire de Chimie analytique, Cluj, str. Pasteur, 6

*Reçu le 9 novembre 1967*

On décrit l'emploi, dans la chromatographie sur papier, d'un nouveau réactif organique (2-mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol) pour l'identification, la séparation et le dosage semi-quantitatif de certains cations lourds : $Cu^{II}$, $Hg^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$, $Zn^{II}$. La technique employée est la chromatographie ascendante sur papier Schleicher-Schüll.Le réactif utilisé permet d'obtenir des taches de couleurs variées : vert pour le $Cu^{II}$, jaune pour l' $Hg^{II}$, brun pour le $Ni^{II}$, blanc pour le $Zn^{II}$ ; les limites d'identification établies par nous sont : $Cu^{II} = 1{,}29$ μg ; $Hg^{II} = 1{,}85$ μg ; $Co^{II} = 0{,}76$ μg ; $Ni^{II} = 1{,}18$ μg et $Zn^{II} = 2{,}62$ μg. Au moyen des mesures planimétriques, les cations ci-dessus ont été dosés de manière semi-quantitative. En fonction de différentes valeurs du $R_f$, on a séparé et identifié les cations du mélange.

Dans nos deux premiers travaux,[1,2] pour la séparation et le dosage chromatographique semi-quantitatif des $Cd^{II}$, $Bi^{III}$, $Pb^{II}$ nous avons utilisé en tant que réactif le 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol. Nous avons élaboré en même temps une nouvelle méthode de microdosage quantitatif de $Bi^{III}$, séparé à partir du mélange.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'utiliser aussi le 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol comme réactif pour la séparation et le dosage semi-quantitatif de quelques cations lourds : $Cu^{II}$, $Hg^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$, et $Zn^{II}$, qui donnent des mercaptides colorés et difficilement solubles.[3-6]

---

[1] E. Popper, E. Florean, P. Marcu et E. Sosa, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 285 (1966).

[2] E. Popper, E. Florean et P. Marcu, *Rev. Roumaine Chim.* (en cours d'apparition).

[3] E. Popper, N. Ariton, L. Proinov et R. Crăciuneanu, *Rev. Chim.* (Bucureşti), **9**, 594 (1957).

[4] E. Popper, L. Proinov et R. Crăciuneanu, *Rev. Chim.* (Bucureşti), **6**, 349 (1959).

[5] E. Popper, L. Proinov, L. Popa, R. Crăciuneanu et L. Roman, *Z. analyt. Chem.*, **184**, 185 (1961).

[6] E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu et E. Florean, *Rev. Chim.* (Bucureşti), **6**, 372 (1962).

## IDENTIFICATION ET SÉPARATION DES $Cu^{II}$, $Hg^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$, $Zn^{II}$

Pour l'identification et la séparation de ces cations nous avons employé la chromatographie ascendante sur papier Schleicher-Schüll, la technique et l'appareillage étant identiques à ceux décrits dans nos travaux précédents.

Les solutions d'acétates, titrées, employées dans cette méthode ont été appliquées sur bandes de papier chromatographique au moyen des micro-pipettes automates. Comme éluant nous avons utilisé un mélange d'alcool n-butylique — acide acétique-eau (4 : 1 : 5) qui donne les meilleurs résultats. Après le séchage, l'identification des taches a été faite à l'aide d'une solution de 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-thiodiazole 1 % dans de l'alcool éthylique, qui donne des combinaisons de différentes couleurs, difficilement solubles. Les taches de $Cu^{II}$, $Hg^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$ se colorent instantanément ; celles de $Zn^{II}$, de couleur blanche, n'apparaissent que lorsque le réactif 2-mercapto-5-anilino-1,3, 4-thiodiazole est oxydé, au bout d'un certain temps et en présence de l'air, en disulfure (de couleur jaune), qui détermine la coloration en jaune du papier chromatographique sur lequel les taches de $Zn^{II}$ demeurent de couleur blanche.

La sensibilité du réactif peut être accrue si l'on neutralise l'acide présent en excès sur le papier chromatographique, avec de l'ammoniaque ou d'une solution alcoolique d'acétate de sodium.

Le tableau 1 indique les différentes couleurs des taches obtenues, leur limite d'identification, ainsi que les moyennes des valeurs $R_f$.

*Tableau 1*

**Limite de reconnaissance et $R_f$.**

| N° | Cation | Substance | Coloration du spot | Limite de reconnaissance | $R_f$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Cu^{II}$ | $Cu\,(CH_3COO)_2$ | vert | 1,29 μg | 0,32 |
| 2 | $Hg^{II}$ | $Hg\,(CH_3COO)_2$ | jaune | 1,85 μg | 0,83 |
| 3 | $Co^{II}$ | $Co\,(CH_3COO)_2$ | brun | 0,76 μg | 0,16 |
| 4 | $Ni^{II}$ | $Ni\,(CH_3COO)_2$ | brun | 1,18 μg | 0,18 |
| 5 | $Zn^{II}$ | $Zn\,(CH_3COO)_2$ | blanc | 2,62 μg | 0,25 |

Les données figurées au tableau 1 démontrent que l'emploi de ce réactif permet d'identifier même des quantités très réduites de cations ; il est à remarquer que le $Co^{II} = 0{,}76$ μg présente la sensibilité maximale. En tenant compte de différentes valeurs du $R_f$ moyen, nous avons réussi une bonne séparation des cations à partir des mélanges ; nous avons egalement étudié la relation limite pour chacun des cations examinés. Il est à remarquer que les valeurs $R_f$ du $Co^{II}$, étant, tel qu'il résulte du tableau 1, très proches de celles du $Ni^{II}$, la séparation de ces cations à partir du mélange n'a pas été possible. Pour la séparation nous avons employé des solutions d'acétates $10^{-2}$M. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 2.

*Tableau 2*

**Relation limite du mélange des cations**

| N° | Mélange des cations | Relation limite |
|---|---|---|
| 1 | $Hg^{II}$: $Cu^{II}$ | 3,69 µg : 5,81 µg |
| 2 | $Cu^{II}$ : $Hg^{II}$ | 1,29 µg : 10,17 µg |
| 3 | $Hg^{II}$: $Ni^{II}$ | 2,77 µg : 5,79 µg |
| 4 | $Ni^{II}$ : $Hg^{II}$ | 1,59 µg : 10,17 µg |
| 5 | $Co^{II}$ : $Hg^{II}$ | 0,76 µg : 10,17 µg |
| 6 | $Hg^{II}$: $Co^{II}$ | 2,77 µg : 6,86 µg |
| 7 | $Hg^{II}$: $Zn^{II}$ | 4,62 µg : 6,57 µg |
| 8 | $Zn^{II}$ : $Hg^{II}$ | 3,28 µg : 8,32 µg |
| 9 | $Cu^{II}$ : $Co^{II}$ | 1,28 µg : 7,62 µg |
| 10 | $Co^{II}$ : $Cu^{II}$ | 0,76 µg : 7,10 µg |
| 11 | $Cu^{II}$ : $Ni^{II}$ | 1,29 µg : 6,37 µg |
| 12 | $Ni^{II}$ : $Cu^{II}$ | 2,31 µg : 5,81 µg |

Une comparaison des données de ces deux tableaux met en évidence, ainsi qu'il était à prévoir, que les limites d'identification des cations étudiés sont supérieures, lorsque les cations sont simultanément présents dans le mélange aux limites obtenues lorsque chaque cation est examiné séparément. Au cours de nos recherches notre intérêt a porté seulement sur la limite d'identification de certains cations présents, par rapport aux autres. La concentration des cations dans le mélange peut présenter des écarts de valeur beaucoup plus large.

## DÉTERMINATIONS SEMI-QUANTITATIVES

Les mercaptides des cations étudiés ayant, tous , une faible solubilité, nous n'avons pu procéder au dosage quantitatif de ces substances. Au moyen de mesures planimétriques nous avons essayé de faire une estimation semi-quantitative des résultats des chromatogrammes, ce qui nous a confirmé la relation de R. B. Fischer :

$$S = K \log c$$

## CONCLUSIONS

On a étudié par chromatographie sur papier (méthode ascendante) les cations lourds : $Cu^{II}$, $Hg^{II}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$ et $Zn^{II}$. L'identification des taches obtenues a été faite avec une solution de 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-thiodiazole 1%, dans de l'alcool éthylique, qui en présence de ces cations détermine la formation de mercaptides de différentes couleurs, ayant une faible solubilité. On a déterminé les valeurs moyennes de $R_f$

pour chacun des cations étudiés. En fonction des valeurs $R_f$ obtenues, on a procédé à la séparation des cations à partir du mélange et on a étudié, sur le papier chromatographique, la limite d'identification des traces de chacun des cations ci-dessus.

Enfin, on a déterminé semi-quantitativement ces cations et on a vérifié la relation de R B. Ficher.

Dans nos travaux de l'avenir nous nous proposons de poursuivre l'étude chromatographique sur papier du comportement des cations lourds, en utilisant d'autres réactifs organiques soufrés, qui font depuis plusieurs années l'objet d'études dans notre laboratoire.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 913–920 (1968)

# ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF VINYLIC MONOMERS. I

## ANIONIC INITIATION OF ACRYLONITRILE BY MEANS OF PERSULFATE IN DIMETHYLSULFOXIDE

134

C. UNGUREANU, D. A. UNGUREANU and CR. SIMIONESCU

Macromolecular Chemistry Institute "P. Poni", Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

*Received December 21, 1967*

Research was undertaken on the electropolymerization of acrylonitrile in DMSO in the presence of alkaline persulfates as electrolyte, studying the influence of the electrolyte's and the monomer's concentration, of the electric current's intensity and of the reaction time on the polymerization rate. According to the experimental data, two types of initiation reaction were put into evidence :

1. through direct electron transfer from cathode to monomer,
2. by means of the alkaline metal formed on the cathode.

The analysis of the experimental data as well as the aspect of the reaction products of the studied system attest the fact that the polymerization reaction takes place through an anionic mechanism.

The study of the electrochemical polymerization reaction of vinylic monomers has led to the conclusion that in convenient conditions, the initiation and propagation processes take place according to one of the three mechanisms : radicalic, anionic or cationic. [1,2] It has also been established that vinylic monomers can easily polymerize in polar organic media by electrolysis, when an electrolyte is present in the solution. A fairly big number of inorganic substances were studied, using as electrolytic systems especially those salts which generally do not initiate the formation of macromolecules.[3–13]

A little studied system is that of the electrochemical comportment of the oxidizing agents in the polymerization process of the acrylonitrile.

---

[1] C. Ungureanu, *Mat. Plastice*, **1**, 193 (1964).

[2] C. Ungureanu and Cr. Simionescu, *Mat. Plastice*, **4**, 174 (1967).

[3] J. Y. Yang, W. E. McEwen and J. Kleinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5833 (1957).

[4] J. W. Breintenbach and Ch. Srna, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 245 (1962).

[5] B. L. Funt and K. C. Yu, *J. Polymer Sci.*, **62**, 359 (1962).

[6] B. L. Funt and S. W. Laurent, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2728 (1964).

[7] B. L. Funt and S. N. Bhandi, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2733 (1964).

[8] B. L. Funt and F. D. Williams, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 865 (1964).

[9] B. L. Funt and S. N. Bhandi, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4191 (1965).

[10] N. Yamazaki, S. Nakahama and S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 57 (1965).

[11] B. L. Funt, D. Richardson and S. N. Bhandi, *Canad. J. Chem.*, **44**, 711 (1966).

[12] B. L. Funt and D. G. Gray, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 625 (1966).

[13] B. L. Funt and S. N. Bhandi, Preprints IUPAC, Tokyo, 2.1.18.

The physical properties of dimethylsulfoxide (DMSO), its relatively high solubility and the dissociation of inorganic salts in the mentioned polar organic solvent [14, 15] offer interesting possibilities of study of the electropolymerization reactions in this medium. It is well known that the oxidizing agents in aqueous system, as in the case of persulfates, may be reduced on a mercury [16] or a platinum [17] electrode. Kolthoff and Ferstandig [18] think that in these conditions, free radicals $SO_4^{\overline{\cdot}}$ are formed through the reduction of the persulfate ion. Starting from this principle, one has achieved the electropolymerization of the acrylonitrile [18] and of the acrylamide, [19-21] in aqueous solution.

The studies undertaken so far have established that the electrochemical initiation by means of the persulfates in aqueous medium takes place by a radicalic mechanism. The studies carried out by us regarding the behaviour of persulfates in polar aprotic solvents during the electropolymerization reactions of the acrylonitrile have led to conclusions differing from the former ones on the polymerization mechanism. This proves that the electrochemical reactions taking place in polar aprotic solvents are different from those in which water is used as reaction medium.

In this paper some results on the electropolymerization of acrylonitrile in dimethylsulfoxide, in the presence of the persulfates, will be shown.

## EXPERIMENTAL

The acrylonitrile employed was twice distilled at normal pressure. The dimethylsulfoxide was twice distilled at lower pressure (3 mm Hg), collecting each time only the middle fraction ($n_D^{20} = 1.4783$).[22] The potassium, sodium and ammonium persulfate and the methylic alcohol, being of analytical purity were used without any further purification.

The polymerization was carried out in two types of cells. To determine the electrode for which the polymerization takes place a U-form cell with two compartments separated by a sintered glass plate (G4) was used. The total capacity of the cell was of approximately 50 ml. The current kinetic determinations were made in a cylindrical cell of approximately 25 ml.

For both cell-types, two platinum electrodes having each 1.2 cm$^2$ were used as cathode and anode.

The electrolyte solutions of known concentration were prepared previously in DMSO. The concentration required by each determination was obtained by dilution with a solvent. The

---

[14] J. N. Butler, *J. Electroanalyt. Chem.*, **14**, 89 (1967).

[15] P. G. Sears, G. R. Lester and L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1433 (1956).

[16] P. A. Kriukova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **65**, 517 (1949).

[17] N. V. Nikolaeva and A. A. Truiman, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **95**, 1053 (1954).

[18] I. M. Kolthoff and L. I. Ferstandig, *J. Polymer Sci.*, **6**, 563 (1950).

[19] E. M. Skobet and G. S. Nestiuk, *Ukrain. khim. Zhur.*, **28**, 72 (1962).

[20] E. M. Skobet and G. S. Nestiuk, *Ukrain. khim. Zhur.*, **29**, 302 (1963).

[21] G. S. Sapoval and V. I. Sapoval, *Sintez i Fiz. Khim. Polimerov, Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Inst. Khim. Vyssokomolek. Soed. Sb. Statei*, **1964**, 121; *Chem. Abstr.*, **62**, 10519 g (1965).

[22] H. L. Schläfer and W. Schafferricht, *Angew. Chem.*, **72**, 618 (1960).

determined quantities of solvent, monomer and electrolyte were put into the electrolytic cell while the solution was continuously stirred during the reaction with a magnetic stirrer.

During the electrolysis the reaction flask was thermostated and the intensity of the electric current was maintained at constant values.

The polymer was precipitated from the solution with methylic alcohol.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The determination carried out by means of the compartmented cell have proved that the polymer is formed exclusively in the cathodic space. Nevertheless, for long duration of the electrolysis, a small quantity of polymer is separated at the anode by precipitation with methylic alcohol. In this case the macromolecular product comes from the solution diffusing from the cathodic space through the porous plate.

Prior studies on the action of electric current on acrylonitrile in dimethylformamide solution have shown that the monomer is reduced at the cathode [23, 24] and that polyacrylonitrile forms in small quantities. [24] As established by our experiments, the electrochemical polymerization of the acrylonitrile in DMSO in the absence of the electrolytes takes place with a small output. The conversion of the monomer is noticeably influenced by the quantity of electrolyte in the solution.

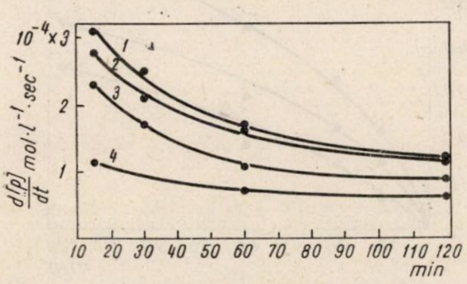


Fig. 1. — Influence of the concentration of the potassium persulfate and of the electrolysis duration on the polymerization rate.

$(H_2S_2O_8)$ — *1*, 0.003363 mol. $l^{-1}$; *2*, 0.001681 mol. $l^{-1}$; *3*, 0.1009 mol. $l^{-1}$; *4*. saturated solution. (Acrylonitrile): 1.38 mol. $l^{-1}$; intensity of the electric current, 20 mA; temperature, 20°.

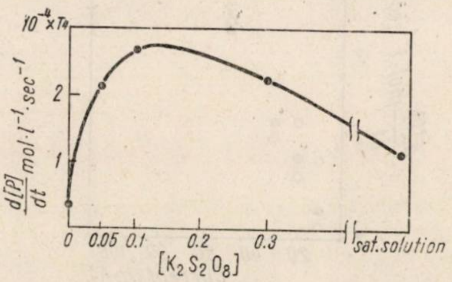


Fig. 2. — Influence of the variation of the potassium persulfate concentration on polymerization rate.

(Acrylonitrile): 1.38 mol. $l^{-1}$; the intensity of the electric current, 20 mA; duration of the electrolysis, 30 min; temperature, 20°.

The results of the research on the influence of the potassium persulfate's concentration on the reaction rate are shown in figures 1 and 2. The formation rate of the polymer is at its highest when the solution has

---

[23] M. Bargain, *Compt. rend.*, **255**, 1948 (1962).

[24] M. Murphy, M. G. Carangelo, M. B. Ginaine and M. C. Markham, *J. Polymer Sci.*, **54**, 107 (1961).

a 0.1 to 0.2 g% $K_2S_2O_8$ concentration and decreases noticeably for saturated solutions.

During the process of electrochemical polymerization, in the presence of the persulfates, different reaction products are formed at the cathode. In a direct proportion to the intensity of the electric current one observes the emission of a gaseous product, while the electrode covers itself with a solid insoluble deposit of light orange colour, which does not hinder the passing of the electric current through the solution. For a high intensity of the current or for a long duration of the electrolysis the sediment on the electrode has a dark brown colour. The solution gets in the same way a colour which goes from light orange to brown.

Recent studies have established the fact that the inorganic salts can dissociate in DMSO [15] and through electrolysis of the solution the metal is deposited on the cathode. [25] Thus through the electrolysis of NaCl in DMSO, a gas made out of a mixture of hydrogen (75%) and hydrocarbons (methane, ethane, ethylene) (25%) is evolved at the cathode, as a consequence of the reaction between the metallic sodium and the solvent. [25] One has also established that metallic sodium reacts with the dimethylsulfoxide to form the dimsyl-sodium type compound and hydrogen. [26, 27] If the same metal is put into pure acrylonitrile, hydrogen is evolved, the solution turns yellow with fluorescent reflexions and a yellow insoluble polymer is formed on the surface of the sodium. [24]

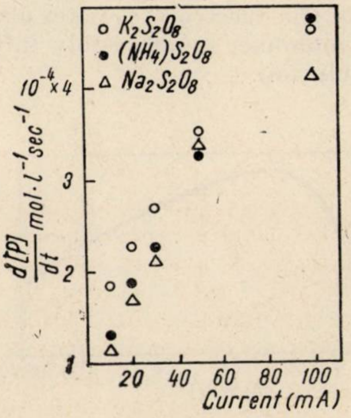


Fig. 3. — Influence of the different persulfate salts and of the intensity of the electric current on the polymerization rate.
(Persulfate): 0.01009 mol.l$^{-1}$. (Acrylonitrile): 1.38 mol.l$^{-1}$; duration of electrolysis, 30 minutes; temperature, 20°.

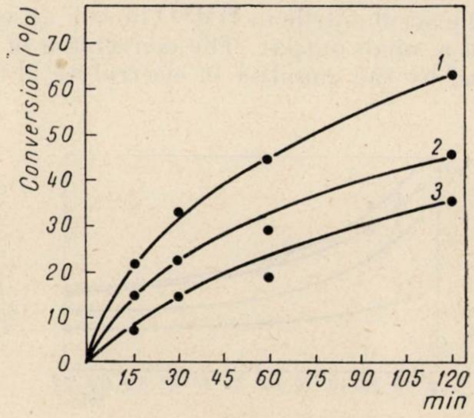


Fig. 4. — Variation of the conversion *versus* duration of electrolysis.
($K_2S_2O_8$): *1*, 0.003363 mol.l$^{-1}$; *2*, 0.01009 mol.l$^{-1}$; *3*, saturated solution. (Acrylonitrile): 1.38 mol.l$^{-1}$; intensity of the electric current, 20 mA; temperature, 20°.

Experimental results have shown that the presence of the electrolyte has a great importance for the conversion in the electrochemical polymerization process of the acrylonitrile. Nevertheless the formation rate of the polymer seems not to depend on the cation of the electrolyte in the solution (fig. 3). From the same figure one notices that the reaction rate depends on the intensity of the electric current. In figure 4 the influence of the duration of the electrolysis on the conversion of the monomer is shown.

---

[25] M. S. Giodano, J. C. Barzan and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **11**, 741 (1966).

[26] G. G. Price and M. C. Whiting, *Chem. and Ind.*, **1963**, 775.

[27] A. Ledwith and N. McFarlane, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 108.

The research undertaken in order to stress the active character of the alkaline metal attests the participation of the latter in the initiation of the macromolecular chain. Thus, during electrolysis of an alkaline persulfate solution in DMSO, a green-white product is formed on the cathode. If this electrode is put into an acrylonitrile solution in DMSO or into pure acrylonitrile, without passage of an electric current, the formation of a polymer with similar properties as those of the polymer obtained through direct electrolysis takes place. Kept in nitrogen atmosphere for a few hours, the substance deposited on the electrode did not lose its activity. Simultaneously with the introducing of the electrode in one of the mentioned solutions one also notices the formation of the hydrogen. The electrolytic solution left after the removal of the electrodes is inactive towards the vinyl monomer.

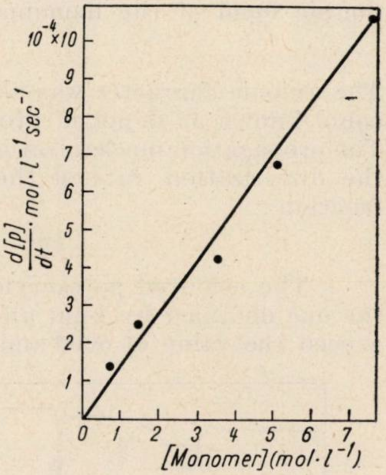


Fig. 5. — Variation of the polymerization rate *versus* the concentration of the monomer.
($K_2S_2O_8$) : 0.00267 mol. $l^{-1}$ ; intensity of the electric current, 20 mA ; duration of electrolysis, 30 minutes ; temperature, 20°.

The influence of the monomer's concentration on the reaction rate is shown in figure 5. One notices that the polymerization rate is proportional to the concentration of the acrylonitrile, confirming thus a first degree kinetic reaction. We know that the alkaline persulfates initiate in an aqueous solution the electrochemical polymerization reactions, through a radicalic mechanism described by Kolthoff and Ferstandig.[18] Nevertheless, in the case of polymerization processes in polar organic solvents the initiation and propagation mechanism is different.

The analysis of the experimental data as well as the aspects of the electrochemical polymerization process of acrylonitrile in the alkaline persulfate-dimethylsulfoxide electrolytic system attest the fact that the polymerization reaction takes place through an anionic mechanism. According to the results of the research undertaken one can consider that there exist two processes at the cathode. One mechanism is determined by the reaction of the alkaline metal with the monomer to form an anion-radical :

$$Me^{+} + e \rightarrow Me$$

$$Me + M \rightarrow M.^{\overline{\cdot}}$$

and the other type is given by the direct addition of an electron to the double bond of the monomer :

$$M + e \rightarrow M.^{\overline{\cdot}}$$

The anionic character was also established by means of the methylic alcohol known as donor of protons and inhibitor of reactions of this sort. The propagation mechanism is similar in both cases and is determined by the dimerization rate of the radical-ions for dianions [8, 10] according to reaction :

$$2M^{\overline{\cdot}}. \rightarrow {}^{-}M-M^{-} \xrightarrow{M} {}^{-}M \ldots M^{-}$$

The coloured polyacrylonitrile forming at the cathode is similar to the one obtained by Funt and coworkers.[8] The molecular weight does not exceed the value of 5000 and is independent of the monomer's concentration. As the acrylonitriles polymerization reaction through free radicals does not lead to coloured products, this remark supports the point of view by which the growth of the macromolecular chain takes place through a carbanion, the colour of the solution being assigned to the accumulation of the "living" carbanionic polymers. [10]

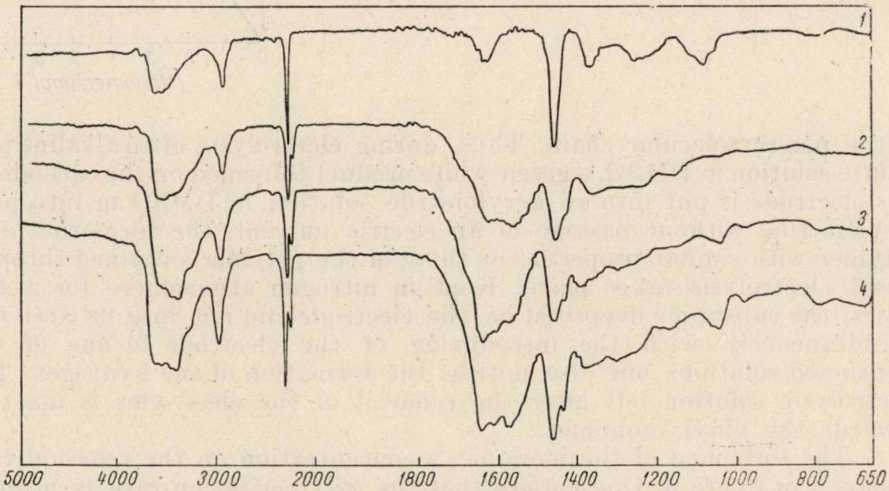
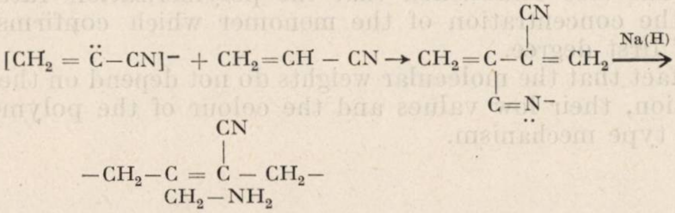


Fig. 6. — IR absorption spectra.

*1*, white polymer for comparison ; *2*, insoluble polymer formed on the cathode ; *3*, polymer obtained in the cathodic space for a 100 mA current ; *4*, the same for 20 mA.

The analysis of the IR absorption spectrum of the reaction products obtained shows a series of spectrum-bands at 2940, 2235, 1630, 1445, 1370, 1080 and 810 $cm^{-1}$, these being common to the absorption maxima given by the polyacrylonitrile synthetized in the ordinary way (fig. 6).

The yellow macromolecular products obtained electrochemically show nevertheless certain spectral differences. The intensive absorption at 2235 $cm^{-1}$, characteristic of the polymer's nitrilic groups, [28] decreases noticeably for the polymer which is formed through electrolysis in the studied system. Taking into consideration the decrease in the nitrile groups and the hydrogen freed by the reaction, there exists the probability that the CN groups should transform themselves into terminal aminic groups, [24] this being in accordance with the IR absorption spectra. In any case the amines present absorption bands at 650–900, 1095–1190, 1560–1640, and 3300–3500 $cm^{-1}$.

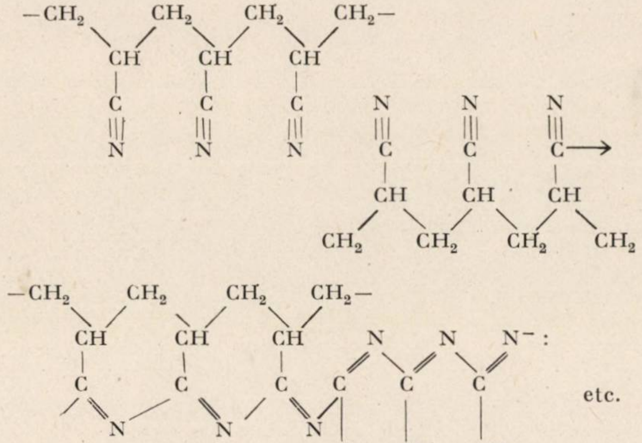


$$[CH_2=\ddot{C}-CN]^- + CH_2=CH-CN \rightarrow CH_2=\underset{\substack{|\\ C=\ddot{N}^-}}{C}-\overset{\substack{CN\\ |}}{C}=CH_2 \xrightarrow{Na(H)}$$

$$-CH_2-\underset{CH_2-NH_2}{C}=\overset{\substack{CN\\ |}}{C}-CH_2-$$

Funt and coworkers [8] assign the insolubility of the cathodic polymer to the successive combination of the nitrile groups, as suggested by Grassie and Hay. [29]

One has established that the groups $C=N$ correspond to an absorption band at 1670 $cm^{-1}$ and the chain $(C=N)_n$- gives a broad spectrum-band at 1570 $cm^{-1}$. [30] Thus the reticulation of the polymer appears, after an intermolecular reaction :



---

[28] M. Avram and Gh. D. Mateescu, "Spectroscopia în infraroşu, Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucharest, 1966.

[29] N. Graddie and J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, **56**, 189 (1962).

[30] C. G. Overberger, H. Yuki and N. Urakawa, *J. Polymer Sci.*, **45**, 127 (1960).

## CONCLUSIONS

One has studied the electropolymerization of acrylonitrile in DMSO in the presence of alkaline persulfates as electrolyte.

One has studied the influence of the electrolyte's and the monomer's concentration, the intensity of the electric current and of the reaction time on the reaction rate. One has noticed that the polymerization rate is at its maximum when the concentration of the electrolyte is 0.1 to 0.2 g% and decreases noticeably for concentrated solutions.

Two initiation reactions have been stressed :

1. through direct electron transfer from the cathode to the monomer ;
2. by means of the alkaline metal formed on the cathode.

One has also established that the polymerization rate is proportional to the concentration of the monomer which confirms a reaction kinetics of first degree.

The fact that the molecular weights do not depend on the monomer's concentration, their low values and the colour of the polymer attest of an anionic type mechanism.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 921–942 (1968)

# ÉTUDES DANS LE DOMAINE DU FURFUROL. XLVI

## INFLUENCE DES CONDITIONS DE POLYMÉRISATION SUR LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE ET SUR LE FACTEUR DE PERTES DIÉLECTRIQUES POUR LES POLYMÈRES DE FURFUROL-ACÉTONE

I. V. IONESCU, V. GHEORGHIU et D. A. ISĂCESCU

Centre de chimie physique de l'Académie, Bucarest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Reçu le 1^er^ août 1967*

Dans le présent travail, on étudie l'influence des principaux paramètres de polymérisation sur les propriétés diélectriques des polymères à base de furfurol-acétone, réticulés à la température normale, en présence de l'acide benzène sulfonique comme catalyseur. On montre que la tangente de l'angle de pertes (tg $\delta$) et la constante diélectrique ($\varepsilon$) varient en fonction du temps et que leurs valeurs se fixent après des périodes très longues.

Les propriétés diélectriques des polymères résultant du produit total de la condensation du furfurol (F) avec l'acétone (Ac) en catalyse d'hydrate de sodium, nommé parfois « monomère FA » (MFA),[1-3] ainsi que celles des polymères de la monofurfurylidène-acétone (FAc) et de la difurfurylidène-acétone ($F_2$ Ac) ne sont pas connues dans la littérature.

Un seul travail[4] est mentionné dans lequel on étudie la cinétique du durcissement des polymères chargés à base de MFA, en présence d'acide sulfurique, en mesurant la variation dans le temps de la résistance ohmique spécifique du mélange de polymérisation.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'influence des conditions de polymérisation sur les propriétés diélectriques des polymères de furfurol-acétone durcis à la température ambiante (20 ± 2°), en mesurant la constante diélectrique ($\varepsilon$) et la tangente de l'angle de pertes (tg $\delta$) au cours de la réaction de résinification.

---

[1] D. A. Isăcescu, I. Gavăt, C. Stoicescu, C. Vass et I. Petruş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 219 (1965).

[2] D. A. Isăcescu, I. Gavăt, I. V. Ionescu et C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 233 (1965).

[3] D. A. Isăcescu, I. Gavăt et V. Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 257 (1965).

[4] B. Jurgis et D. Leopoldas, *Mokslas ir tekhnika*, **1964**, 31 ; *Ref. Zhur. neorg. Khim.*, 1C, **1965**, 377.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les essais électriques étaient effectués sur des éprouvettes ayant les dimensions de 120 × 120 × 3 ± 0,005 mm (DIN 53.483), coulées dans des moules de verre (cristal) ayant des facettes parfaitement parallèles de telle sorte que l'on n'ait pas de différences d'épaisseur supérieures à celles prévues par les tolérances. Les déterminations étaient exécutées sur un ou deux échantillons de chaque polymère. La préparation des monomères et des polymères utilisés se faisait selon les conditions mentionnées dans le travail. [5]

Après démoulage, les échantillons étaient maintenus à la température et à l'humidité relative de l'ambiance, les déterminations électriques étant effectuées dans les mêmes conditions.

Mentionnons qu'il n'a pas toujours été possible de démouler les plaques entre 3 et 7 jours après la coulée des mélanges de polymérisation car les plaques obtenues étaient encore molles.

Pendant la période suivant immédiatement le démoulage (de 3 à 7 jours), période où se manifeste une baisse accentuée des valeurs des propriétés diélectriques, on a effectué des mesures fréquentes, ensuite des mesures de 7 en 7 jours et après un an environ, à des intervalles de 1 à 3 mois. L'installation destinée à la mesure de $\varepsilon$ et tg $\delta$ est présentée schématiquement sur la figure 1.

Elle se compose de quatre unités distinctes : le pont de mesure proprement dit, du type KTS TR-9701 (*1* — fig. 1), le générateur de fréquence du type KTS TT 0204 (*2* — fig. 1), le voltmètre sélectif du type KTS TT — 1301 (*3* — fig. 1) et la cellule de mesure du type KTS N° 14 311 (*4*—fig.1), toutes les quatre étant fabriquées par l'entreprise Hongroise ,,Orion''. Ces unités forment un complexe de mesure permettant de travailler dans les domaines de $0{,}1.10^2$ à $3.10^5$ kc/s, avec une précision de 2 à 3 %.

Le pont de mesure proprement dit fonctionne sur le principe des ponts du type Schering, sans prise de terre et il est directement relié à la cellule de mesure ($C_x$) munie d'un anneau de protection. L'échantillon de polymère à mesurer, placé entre les armatures du condensateur de la cellule, n'étant pas relié à la terre, il est possible d'utiliser pour les essais l'anneau de protection et donc de mesurer de faibles capacités, indépendamment des capacités dispersées. Deux des branches du pont sont chacune composée d'une résistance décadique équilibrée, par un condensateur. Les deux autres branches sont composées, l'une d'un condensateur calibré en pF, formant le condensateur principal de mesure, et la deuxième de la cellule de mesure ($C_x$).

La capacité de phase et la capacité initiale sont compensées par les condensateurs en dizaines non mentionnés sur le schéma.

Le pont est alimenté par un générateur à fréquences réglables de $0{,}3.10^2$ jusqu'à $3.10^5$ kc/s. Pour ne pas influer défavorablement sur le fonctionnement du pont, l'alimentation de celui-ci se fait par l'intermédiaire d'un transformateur qui adapte la sortie asymétrique du générateur en symétrique.

Un voltmètre sélectif, d'une impédance d'entrée de haute valeur ohmique et de faible capacité sert comme indicateur d'accord du pont.

La cellule ($C_x$), spéciale pour les éprouvettes en forme de plaque, est munie d'un micromètre pour mesurer les épaisseurs avec une précision de 0,01 mm.

Les connexions entre la cellule de mesure et les autres éléments de l'installation ont lieu par le câble coaxial et par des fiches de contact spéciales.

Pour accroître la précision des déterminations lors de l'établissement de la valeur de $C_0$ — c'est-à-dire la valeur du condensateur formé par la cellule de mesure en l'absence du polymère — on a utilisé pour mesurer les capacités un appareil complexe du type Tesla BM 400, dont la pré-

---

[5] D. A. Isăcescu, I. V. Ionescu, I. Gavăt et I. Petruş, *Mat. Plastice*, **2**, 260 (1965).

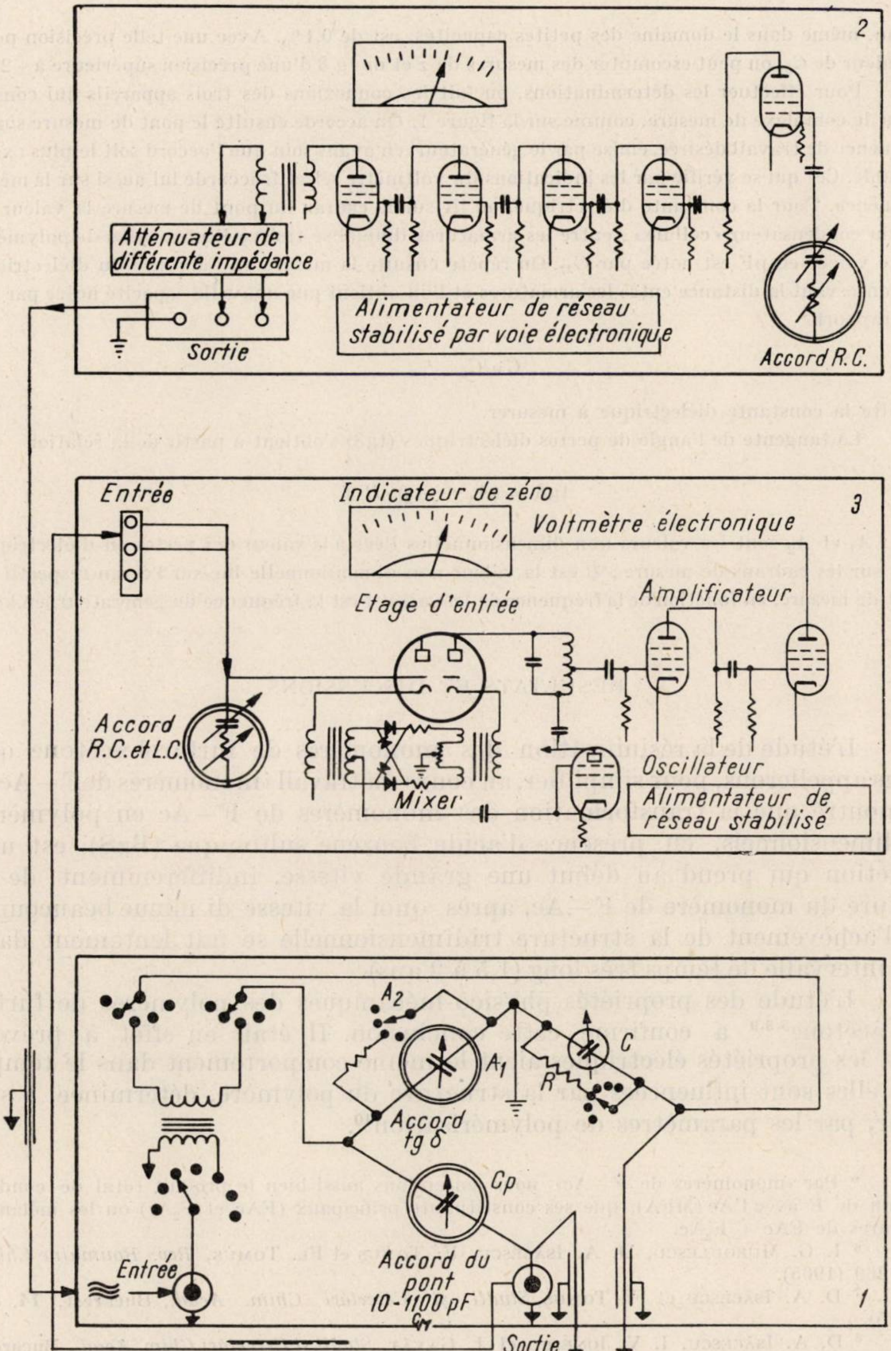

2
Atténuateur de différente impédance
Sortie
Alimentateur de réseau stabilisé par voie électronique
Accord R.C.
Entrée
Indicateur de zéro
Voltmètre électronique
3
Etage d'entrée
Amplificateur
Accord R.C. et L.C.
Mixer
Oscillateur
Alimentateur de réseau stabilisé
$A_2$
$A_1$
C
R
Accord tg δ
Cp
Accord du pont 10-1100 pF
$C_N$
Entrée
Sortie
$C_x$
1

Fig. 1. — Schéma de l'installation de mésure de ε et tg δ.

cision, même dans le domaine des petites capacités, est de 0,1 %. Avec une telle précision pour la valeur de $C_0$, on peut escompter des mesures de $\varepsilon$ et de tg $\delta$ d'une précision supérieure à $\pm 2$ %.

Pour effectuer les déterminations, on fait les connexions des trois appareils qui constituent le complexe de mesure, comme sur la figure 1. On accorde ensuite le pont de mesure sur la fréquence de travail désirée, émise par le générateur, en ayant soin que l'accord soit le plus exact possible. Ce qui se vérifie par les indications du voltmètre sélectif, accordé lui aussi sur la même fréquence. Pour la constante diélectrique, on lit sur le cadran du pont de mesure la valeur en pF du condensateur « cellule », entre les armatures duquel se trouve l'échantillon de polymère. Cette valeur en pF est notée par $C_M$. On répète ensuite la mesure en l'absence du diélectrique en conservant la distance entre les armatures et l'on obtient une nouvelle capacité notée par $C_0$. Du rapport

$$C_M/C_0 \tag{1}$$

résulte la constante diélectrique à mesurer.

La tangente de l'angle de pertes diélectriques (tg$\delta$) s'obtient à partir de la relation

$$\text{tg}\delta = (A_1 + A_2)\cdot B\cdot f \tag{2}$$

où : $A_1$ et $A_2$ sont les valeurs non dimensionnelles liées à la valeur des pertes en diélectrique, lues sur les cadrans de mesure ; $B$ est la valeur non dimensionnelle lue sur l'écran respectif du pont de mesure, en fonction de la fréquence de travail et $f$ est la fréquence du générateur, en kc/s.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude de la résinification des monomères de furfurol-acétone que nous appellerons, pour simplifier, au cours du travail «monomères de F—Ac »* a montré que la transformation des monomères de F—Ac en polymères tridimensionnels, en présence d'acide benzène sulfonique (BzS), est une réaction qui prend au début une grande vitesse, indifféremment de la nature du monomère de F—Ac, après quoi la vitesse diminue beaucoup[6,7] et l'achèvement de la structure tridimensionnelle se fait lentement dans un intervalle de temps très long (1,5 à 2 ans).

L'étude des propriétés physico-mécaniques des polymères de furfurol-acétone[5,8,9] a confirmé cette conclusion. Il était en effet à prévoir que les propriétés électriques aient le même comportement dans le temps, car elles sont influencées par la structure du polymère, déterminée, à son tour, par les paramètres de polymérisation[10].

---

* Par «monomères de F—Ac» nous entendons aussi bien le produit total de condensation de F avec l'Ac (MFA), que ses constituants principaux (FAc et $F_2Ac$) ou les mélanges binaires de FAc + $F_2Ac$.

[6] I. G. Murgulescu, D. A. Isăcescu, E. Tomuș et Fl. Tomuș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 269 (1965).

[7] D. A. Isăcescu et Fl. Tomuș, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, **14**, 847 (1965).

[8] D. A. Isăcescu, I. V. Ionescu et I. Gavăt, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, **14**, 863 (1965).

[9] D. A. Isăcescu, I. V. Ionescu, I. Gavăt et I. Petruș, *Mat. Plastice*, **2**, 133 (1965).

[10] R. Houwing « Elastomers and Plastomers », vol. I, Elsevier Publishing Comp., New York, 1950, p. 336.

A cette fin, on a effectué des mesures de ε et tg δ aussi bien sur les polymères obtenus de MFA + F, que sur les polymères purs obtenus des mélanges binaires de FAc + F et $F_2Ac$ + F, ou des mélanges ternaires de FAc + $F_2Ac$ + F, en tenant compte du fait bien connu [11,12] que, chez les polymères de polycondensation, on observe une variation avec le temps de ε et de tg δ, en fonction du degré de réticulation du polymère.

L'utilisation de F à la polymérisation des monomères de F—Ac est déterminée par le fait qu'en son absence, le catalyseur (BzS) ne forme pas à la température ambiante de mélange de polymérisation homogène avec le FAc et le $F_2Ac$ mais seulement avec le MFA. En partant de FAc, $F_2Ac$ et BzS, qui sont des composants solides à la température ordinaire, on ne peut pas obtenir, dans ces conditions, des polymères à structure homogène. Par conséquent, en utilisant le F pour la polymérisation de FAc et de $F_2Ac$, il était évident qu'il fallait — en vue d'une comparaison — aussi utiliser F dans les mélanges de polymérisation à base de FAc + $F_2Ac$ ou de MFA.

Les recherches effectuées ont montré qu'au fur et à mesure que la réaction de réticulation progresse, ε et tg δ présentent, au début, une baisse très accentuée (après une courbe en forme d'arc d'hyperbole) qui s'atténue avec le temps et tend vers une valeur constante. Le phénomène se produit du fait de l'élimination progressive, dans le polymère, de l'eau et des autres substances volatiles résultant pendant la réaction de réticulation et il se répète, indifféremment de la nature du monomère de F—Ac.

De l'analyse des diagrammes on constate que les mesures de ε et de tg δ n'ont pas toujours pu être effectuées dès les premiers jours de la coulée des polymères car certaines plaques étaient encore molles. En outre, même quand les plaques de polymères étaient suffisamment dures pour conserver leur forme, après le démoulage, on n'a pas pu effectuer les mesures dans tous les cas, à cause du pont de mesure qui ne s'accordait pas car les valeurs de ε et de tg δ dépassaient les possibilités de l'installation.

La variation de ε et de tg δ est fonction de la nature et de la composition du monomère de F—Ac, de la quantité de F utilisée dans la polymérisation, de la teneur en catalyseur et de la fréquence du champ.

## INFLUENCE DU FURFUROL

De l'analyse des diagrammes représentés sur les figures 2—7, il résulte que l'un des facteurs importants qui déterminent les propriétés diélectriques est le rapport entre le monomère de F—Ac et F. Ce rapport a une influence importante sur ε et tg δ, pour les polymères de FAc + F, MFA + F (fig. 2—5) et pour les polymères à base de mélanges ternaires de FAc + $F_2Ac$ + F (fig. 6 et 7).

---

[11] W. Lusk, *Plastic Trends*, **2**, 1 (1942).

[12] T. S. Carswell « Phenoplast — Their Structure, Properties and Chemical Technology », Interscience Publishers, New York, 1947, p. 173.

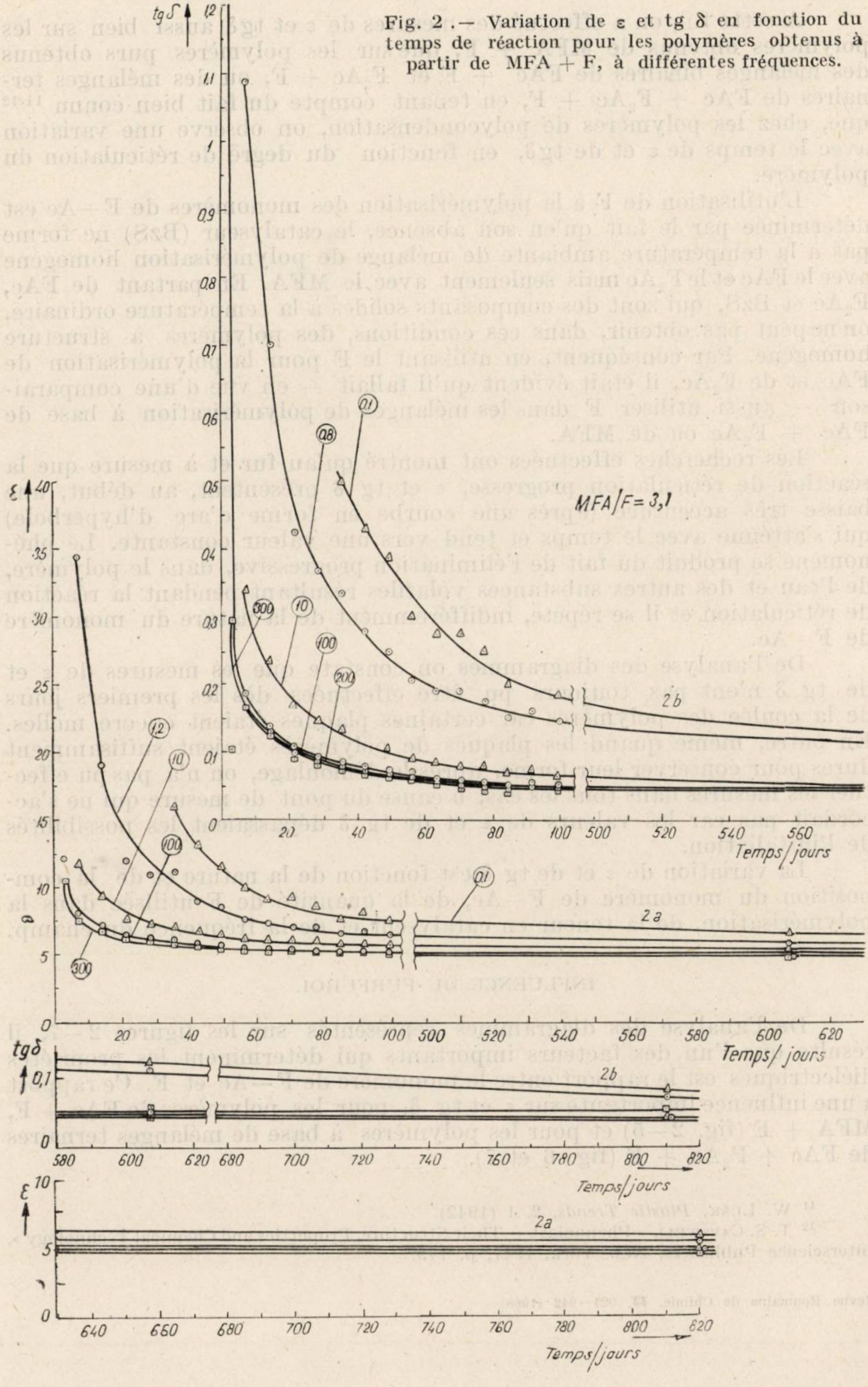
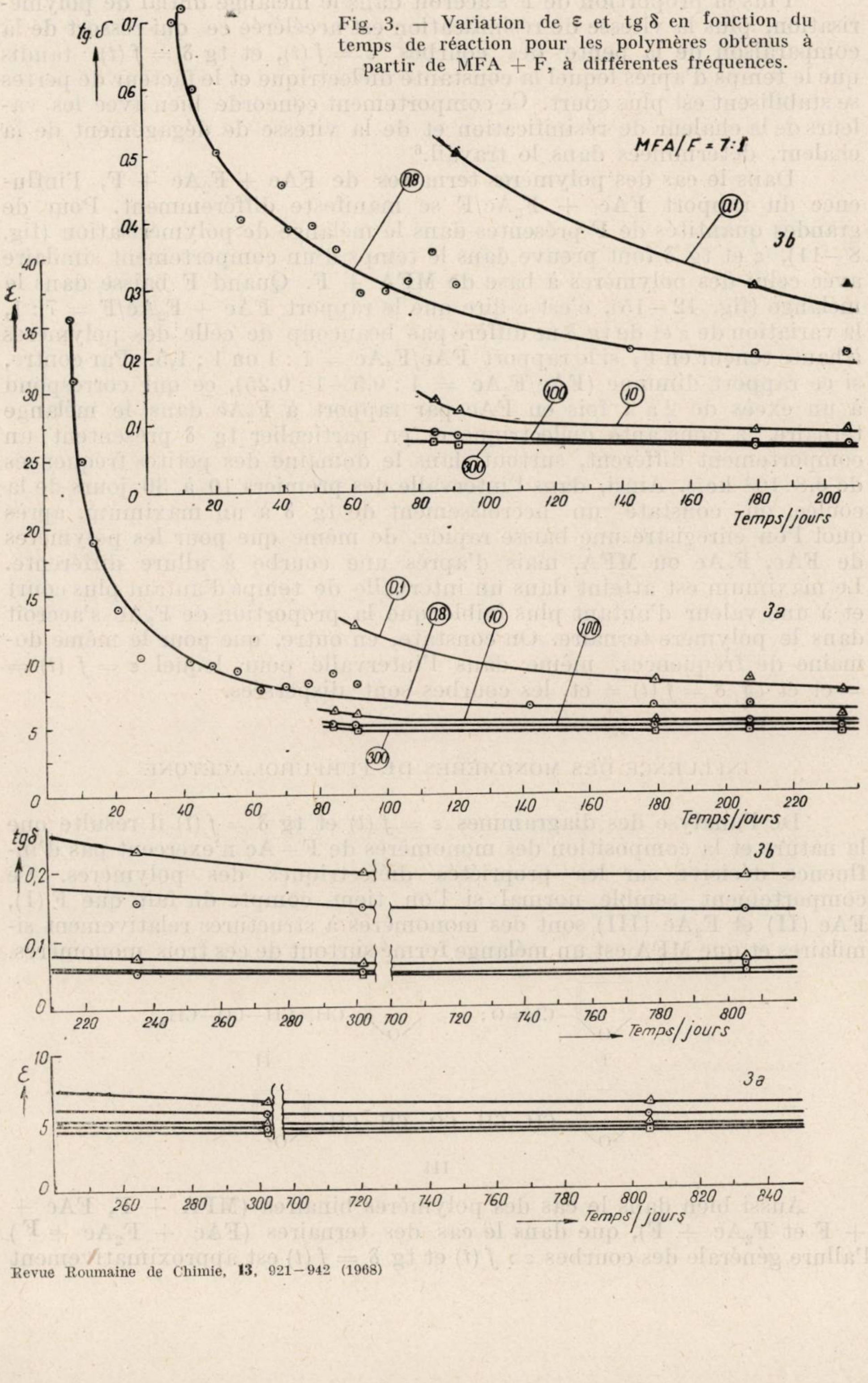


Fig. 2. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères obtenus à partir de MFA + F, à différentes fréquences.

Fig. 3. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères obtenus à partir de MFA + F, à différentes fréquences.

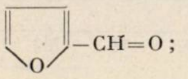


Plus la proportion de F s'accroît dans le mélange initial de polymérisation, plus la vitesse de résinification est accélérée ce qui ressort de la comparaison de la pente des courbes $\varepsilon = f(t)$, et tg $\delta = f(t)$, tandis que le temps d'après lequel la constante diélectrique et le facteur de pertes se stabilisent est plus court. Ce comportement concorde bien avec les valeurs de la chaleur de résinification et de la vitesse de dégagement de la chaleur, déterminées dans le travail.[6]

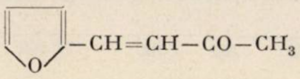
Dans le cas des polymères ternaires de FAc + $F_2$Ac + F, l'influence du rapport FAc + $F_2$Ac/F se manifeste différemment. Pour de grandes quantités de F présentes dans le mélange de polymérisation (fig. 8—11), $\varepsilon$ et tg $\delta$ font preuve dans le temps d'un comportement similaire avec celui des polymères à base de MFA + F. Quand F baisse dans le mélange (fig. 12—15), c'est-à-dire que le rapport FAc + $F_2$Ac/F = 7 : 1, la variation de $\varepsilon$ et de tg $\delta$ ne diffère pas beaucoup de celle des polymères à haute teneur en F, si le rapport FAc/$F_2$Ac = 1 : 1 ou 1 : 1,5. Par contre, si ce rapport diminue (FAc/$F_2$Ac = 1 : 0,5—1 : 0,25), ce qui correspond à un excès de 2 à 4 fois en FAc par rapport à $F_2$Ac dans le mélange ternaire, la constante diélectrique et en particulier tg $\delta$ présentent un comportement différent, surtout dans le domaine des petites fréquences de $0{,}8 . 10^2$ kc/s. Ainsi, dans l'intervalle des premiers 10 à 30 jours de la coulée, on constate un accroissement de tg $\delta$ à un maximum, après quoi l'on enregistre une baisse rapide, de même que pour les polymères de FAc, $F_2$Ac ou MFA, mais d'après une courbe à allure différente. Le maximum est atteint dans un intervalle de temps d'autant plus court et à une valeur d'autant plus faible que la proportion de $F_2$Ac s'accroît dans le polymère ternaire. On constate, en outre, que pour le même domaine de fréquences, même dans l'intervalle pour lequel $\varepsilon = f(t) =$ = ct et tg $\delta = f(t) =$ ct, les courbes sont dispersées.

## INFLUENCE DES MONOMÈRES DE FURFUROL-ACÉTONE

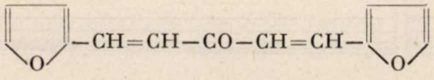
De l'analyse des diagrammes $\varepsilon = f(t)$ et tg $\delta = f(t)$ il résulte que la nature et la composition des monomères de F—Ac n'exercent pas d'influence décisive sur les propriétés diélectriques des polymères. Ce comportement semble normal si l'on tient compte du fait que F (I), FAc (II) et $F_2$Ac (III) sont des monomères à structures relativement similaires et que MFA est un mélange formé surtout de ces trois monomères.



I



II



III

Aussi bien dans le cas des polymères binaires (MFA + F, FAc + + F et $F_2$Ac + F), que dans le cas des ternaires (FAc + $F_2$Ac + F) l'allure générale des courbes $\varepsilon : f(t)$ et tg $\delta = f(t)$ est approximativement

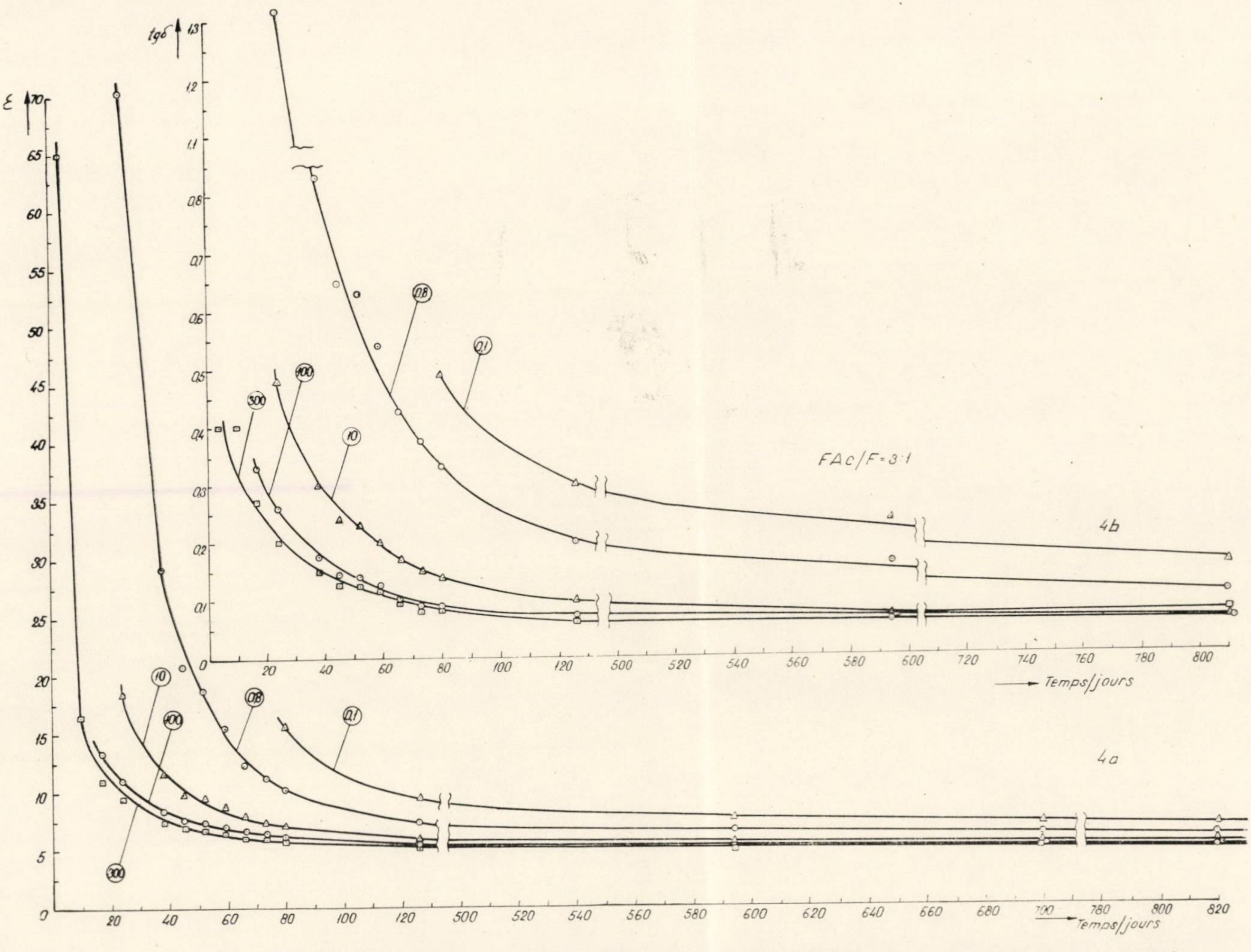


Fig 4. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères de FAc+F, à fréquences entre 0,1—300 kc/s.

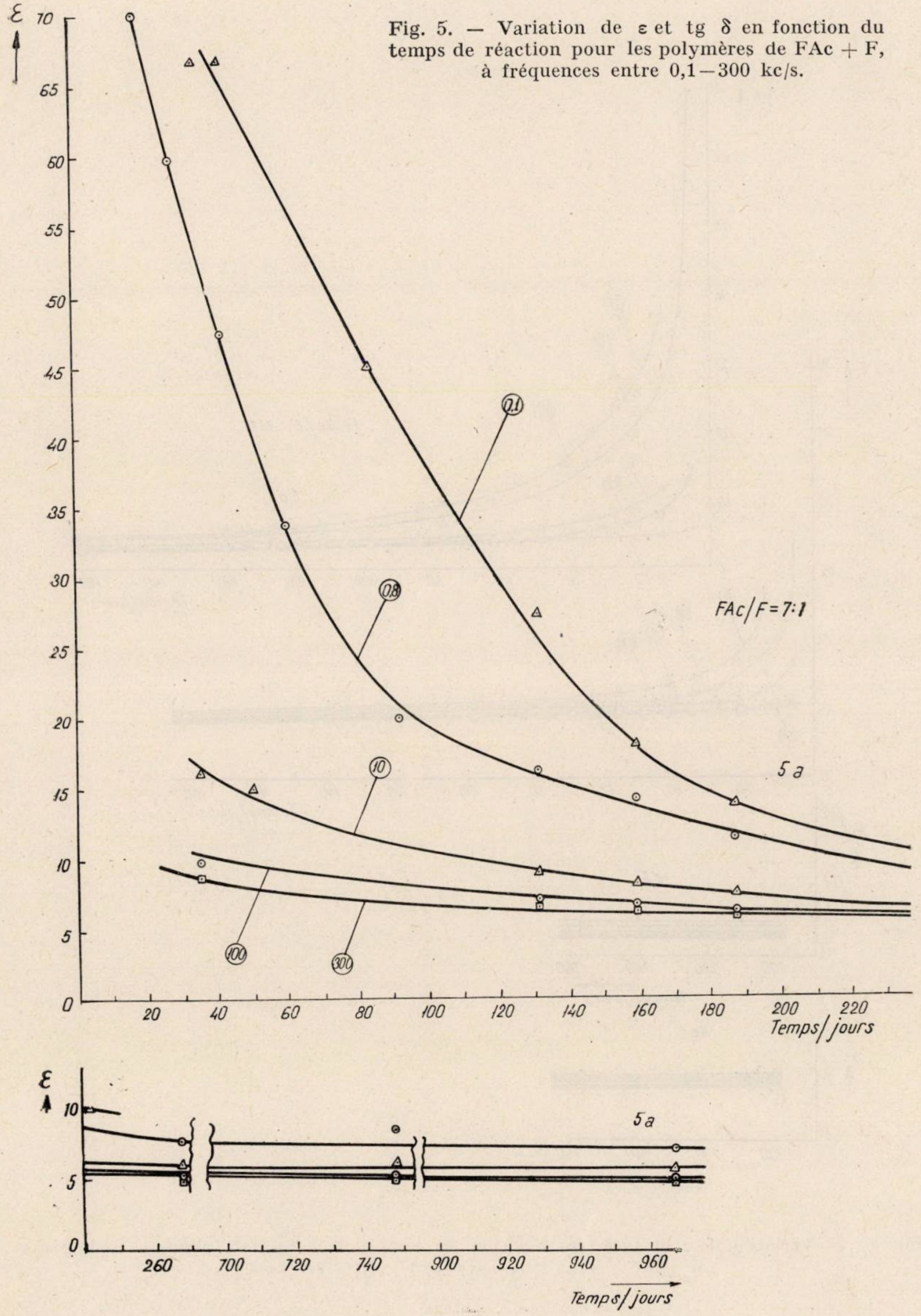


Fig. 5. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères de FAc + F, à fréquences entre 0,1—300 kc/s.

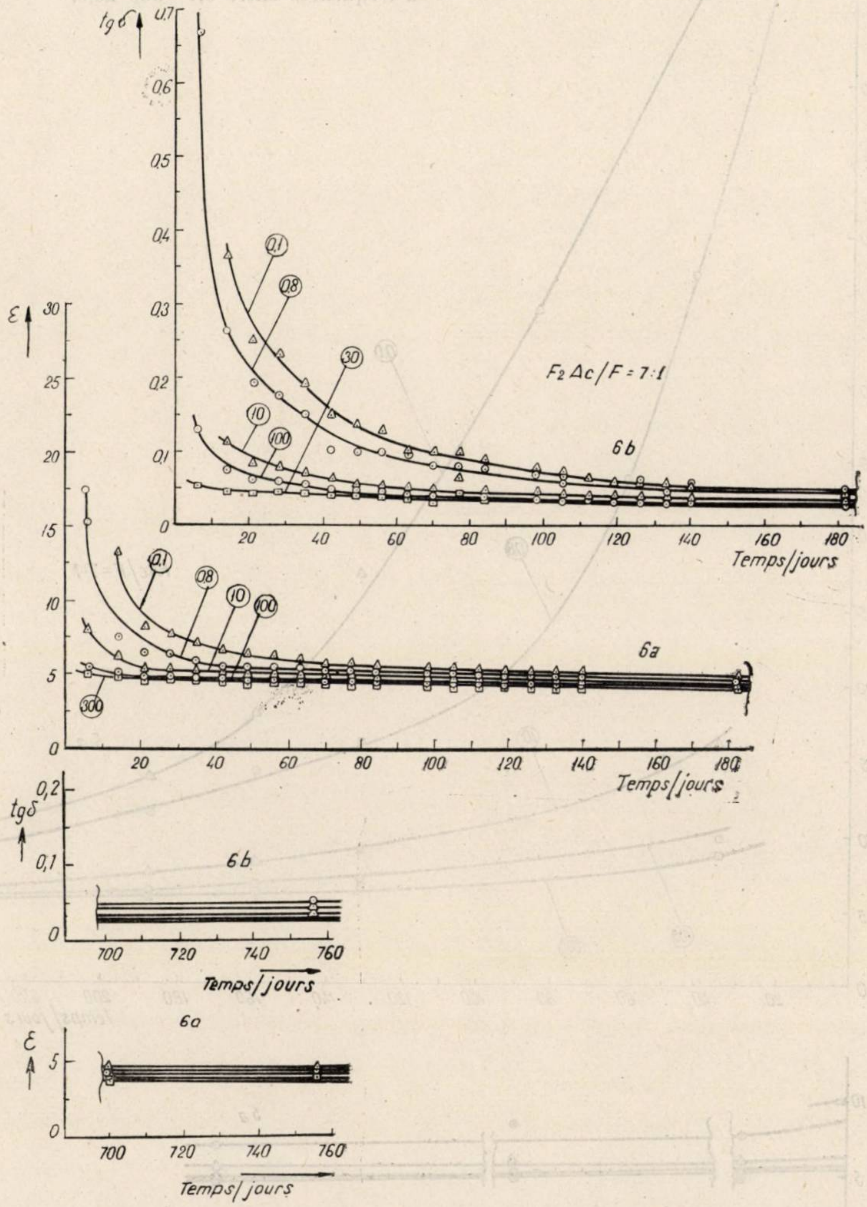


Fig. 6. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères de $F_2Ac + F$, à fréquences entre 0,1—300 kc/s.

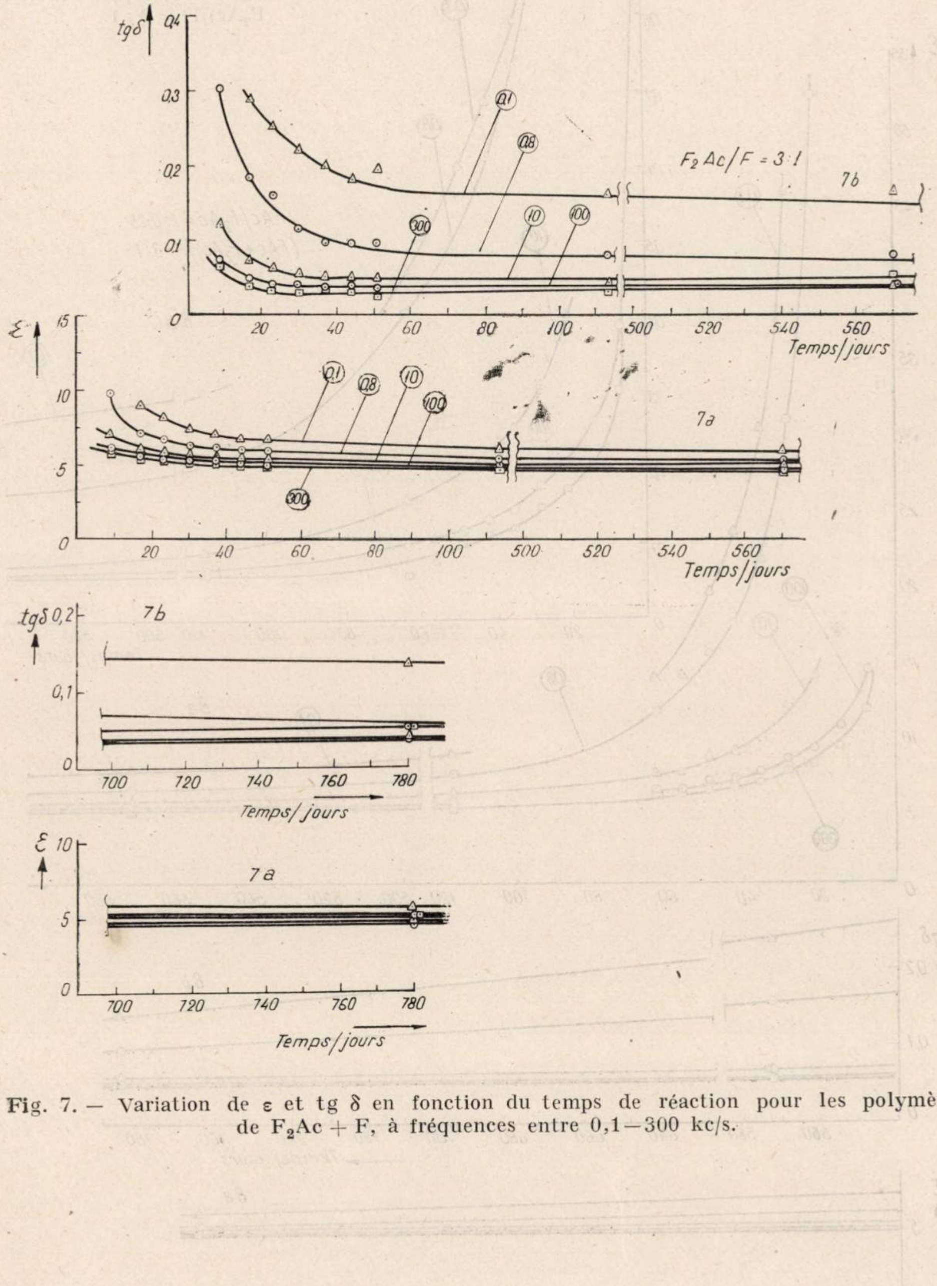
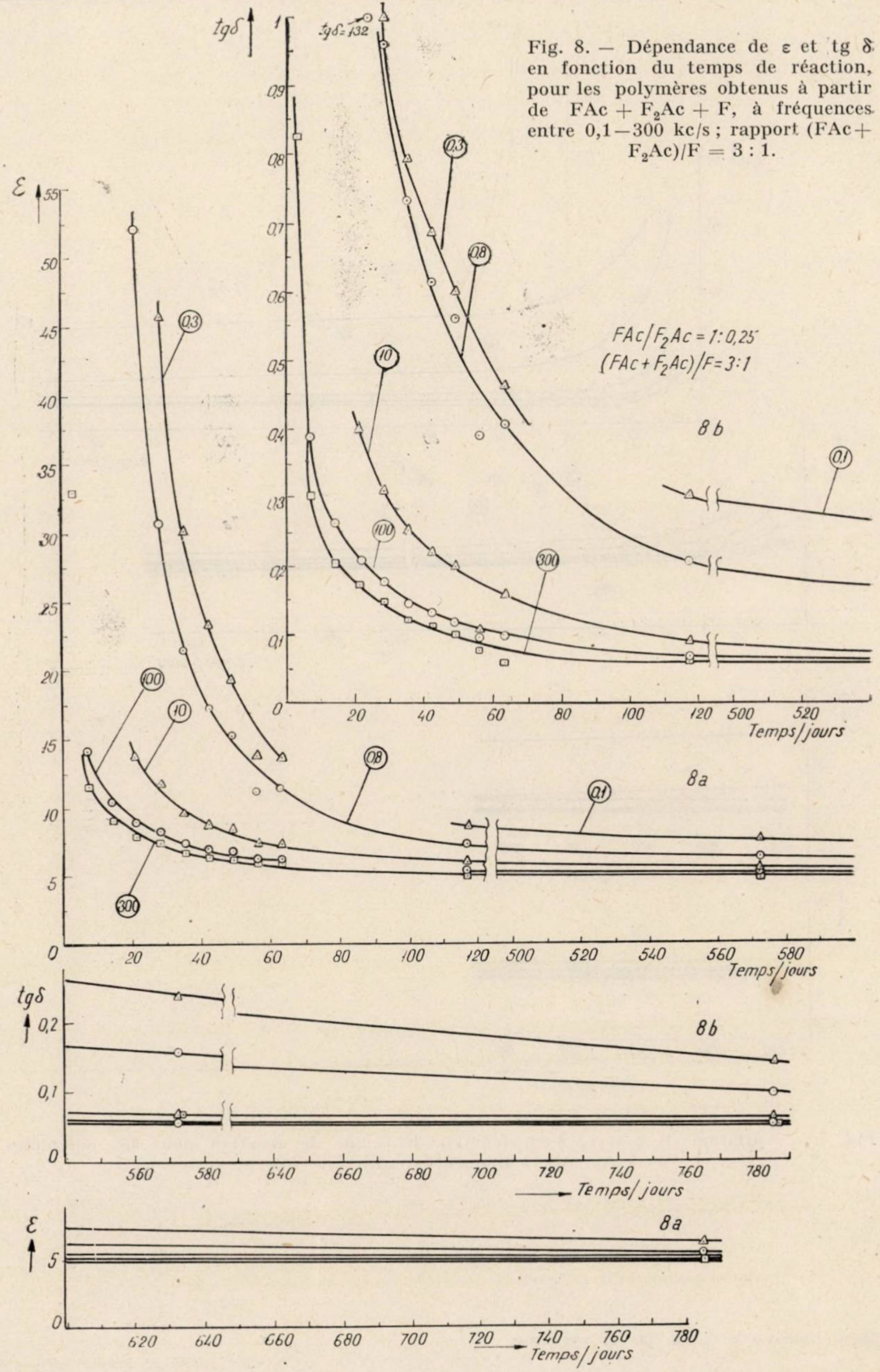


Fig. 7. — Variation de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères de $F_2Ac + F$, à fréquences entre 0,1—300 kc/s.

Fig. 8. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0,1—300 kc/s ; rapport (FAc+$F_2$Ac)/F = 3 : 1.



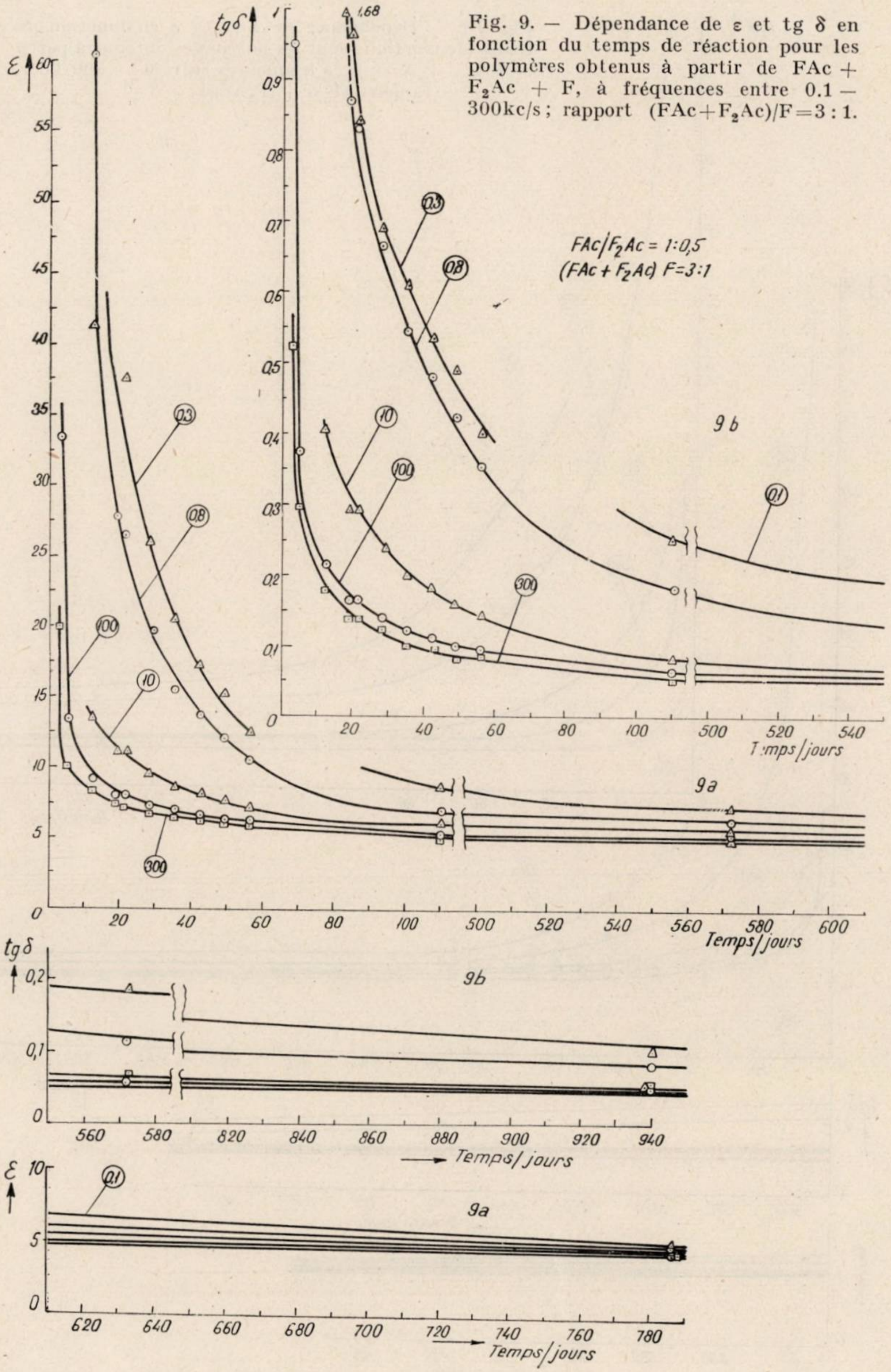
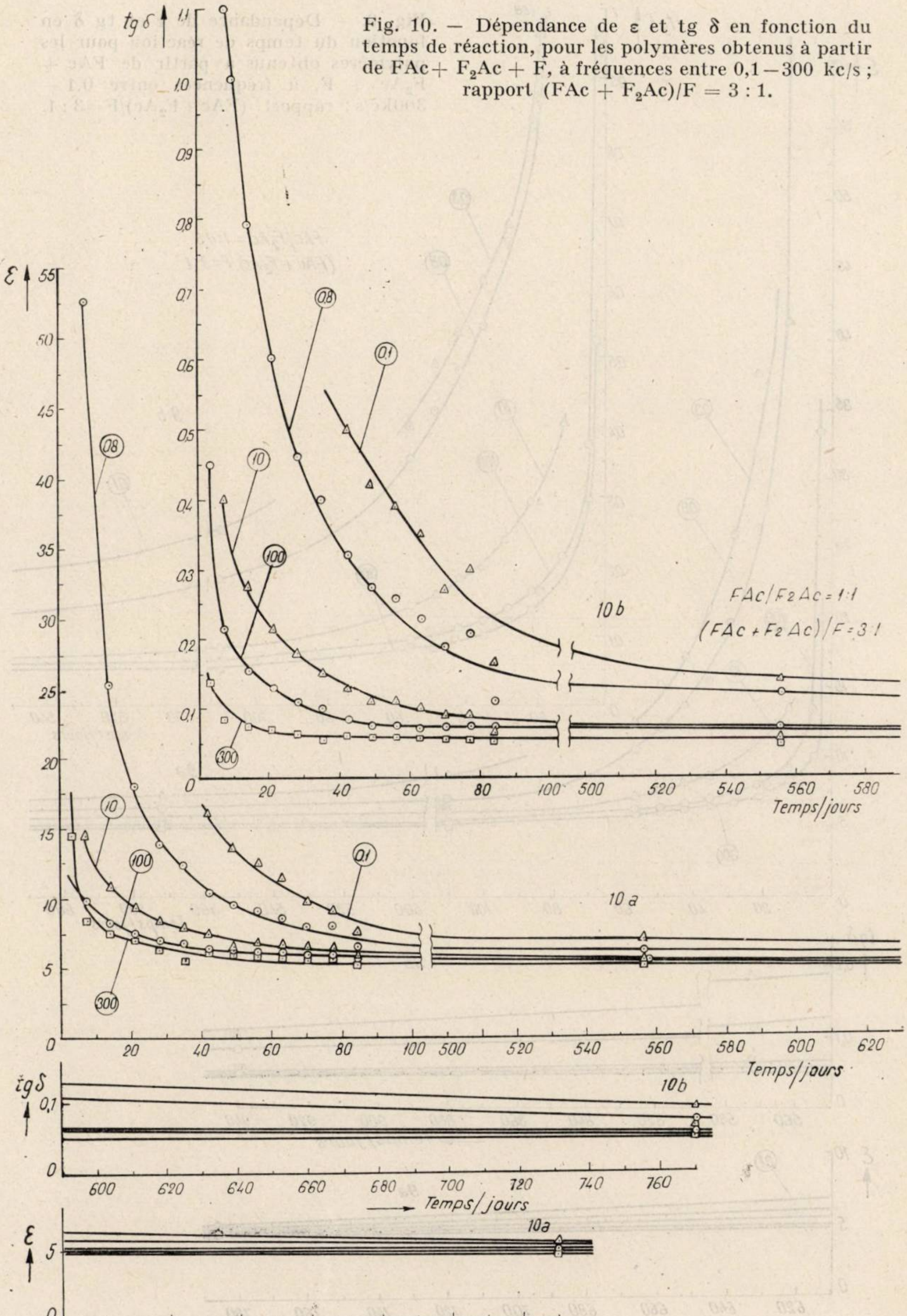


Fig. 9. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0.1 — 300kc/s ; rapport (FAc+$F_2$Ac)/F=3 : 1.

Fig. 10. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0,1 — 300 kc/s ; rapport (FAc + $F_2$Ac)/F = 3 : 1.



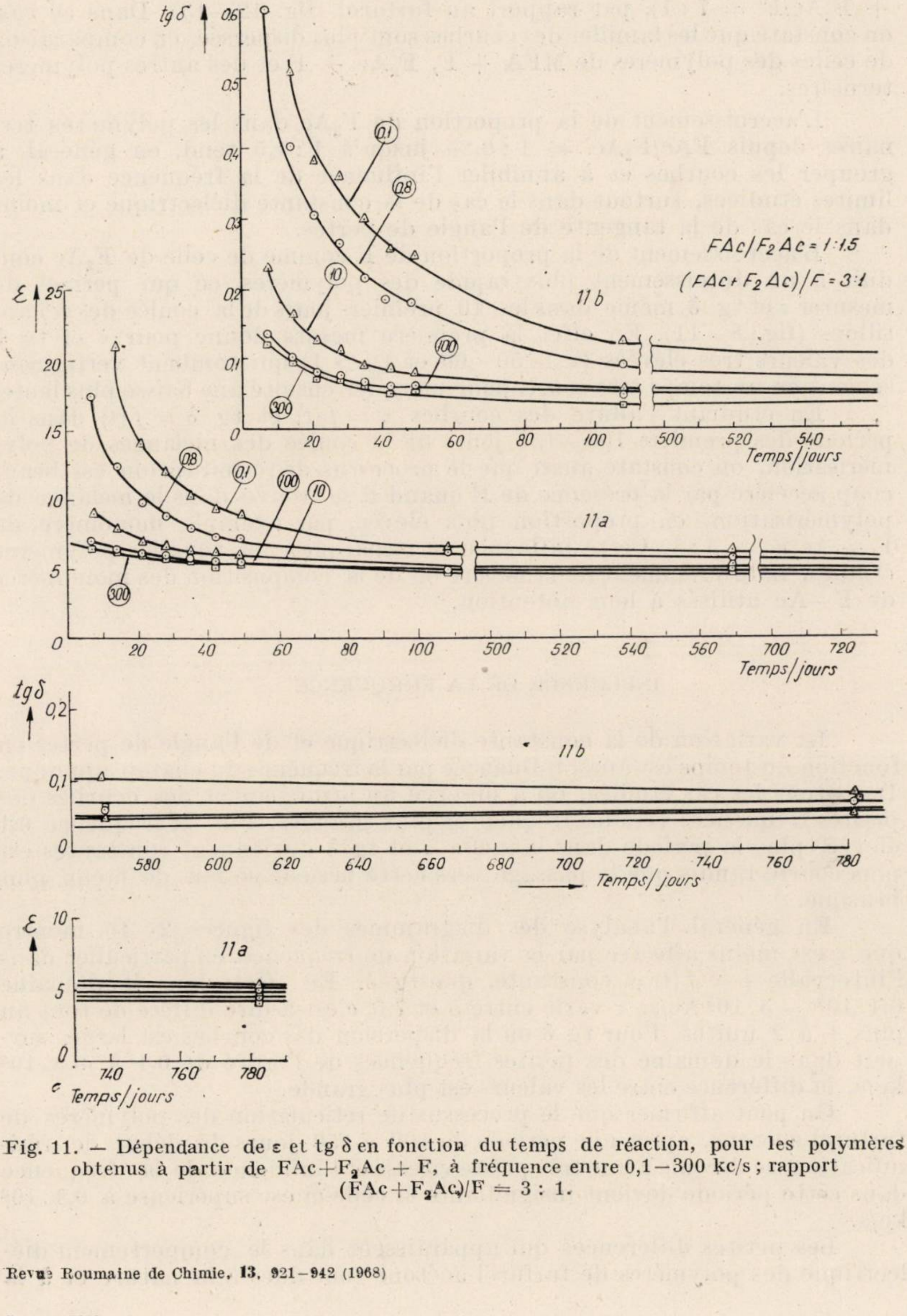


Fig. 11. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de $FAc+F_2Ac+F$, à fréquence entre 0,1–300 kc/s ; rapport $(FAc+F_2Ac)/F = 3:1$.

la même. Une différence plus importante s'enregistre seulement pour les polymères ternaires où prédomine l'excès de monomère de F—Ac ($FAc + F_2Ac/F = 7:1$), par rapport au furfurol (fig. 12—13). Dans ce cas, on constate que les familles des courbes sont plus dispersées en comparaison de celles des polymères de MFA + F, $F_2Ac$ + F et des autres polymères ternaires.

L'accroissement de la proportion de $F_2Ac$ dans les polymères ternaires depuis $FAc/F_2Ac = 1:0{,}25$ jusqu'à $1:1{,}5$ tend, en général, à grouper les courbes et à annihiler l'influence de la fréquence dans les limites étudiées, surtout dans le cas de la constante diélectrique et moins dans le cas de la tangente de l'angle de pertes.

L'accroissement de la proportion de F comme de celle de $F_2Ac$ conduit à un durcissement plus rapide des polymères, ce qui permet de mesurer $\varepsilon$ et tg $\delta$ même dans les 10 premiers jours de la coulée des échantillons (fig. 8—11). En effet la première mesure donne pour $\varepsilon$ et tg $\delta$ des valeurs très élevées ($\varepsilon > 50-60$ et tg $> 1$) qui tombent vertigineusement en un temps très court, pour marquer ensuite une baisse plus lente.

En étudiant l'allure des courbes $\varepsilon = f(t)$ et tg $\delta = f(t)$ dans la période des premiers 100—150 jours de la coulée des mélanges de polymérisation, on constate aussi que le processus de résinification est beaucoup accéléré par la présence de F quand il se trouve dans le mélange de polymérisation, en proportion plus élevée, par exemple monomère de $F - Ac/F = 3:1$. Cette influence se remarque chez tous les polymères étudiés, indifféremment de la nature ou de la composition des monomères de F—Ac utilisés à leur obtention.

## INFLUENCE DE LA FRÉQUENCE

La variation de la constante diélectrique et de l'angle de pertes en fonction du temps est aussi influencée par la fréquence du champ appliqué. Dans tous les cas étudiés, on a observé un arrangement des courbes des petites fréquences vers les fréquences plus grandes. Plus la fréquence est élevée, plus la période dans laquelle $\varepsilon$ et tg $\delta$ deviennent constantes est plus courte tandis que le passage vers cette période se fait de façon plus brusque.

En général, l'analyse des diagrammes des figures 2—15 montre que $\varepsilon$ est moins affectée par la variation de fréquence, en particulier dans l'intervalle $\varepsilon = f(t) =$ constante, que tg $\delta$. En effet dans le domaine $0{,}1.10^2 - 3.10^5$ kc/s, $\varepsilon$ varie entre 5 et 7,5, c'est-à-dire diffère de tout au plus 1 à 2 unités. Pour tg $\delta$ où la dispersion des courbes est large, surtout dans le domaine des petites fréquences de l'ordre de 0,1 à $0{,}8.10^2$ kc/s, la différence entre les valeurs est plus grande.

On peut affirmer que le processus de réticulation des polymères de furfurol-acétone, après une période de 100 à 150 jours du début de résinification, se déroule à une très petite vitesse et l'influence de la fréquence dans cette période devient insignifiante si celle-ci est supérieure à $0{,}1.10^2$ kc/s.

Les petites différences qui apparaissent dans le comportement diélectrique des polymères de furfurol-acétone sont dues à la nature et à la

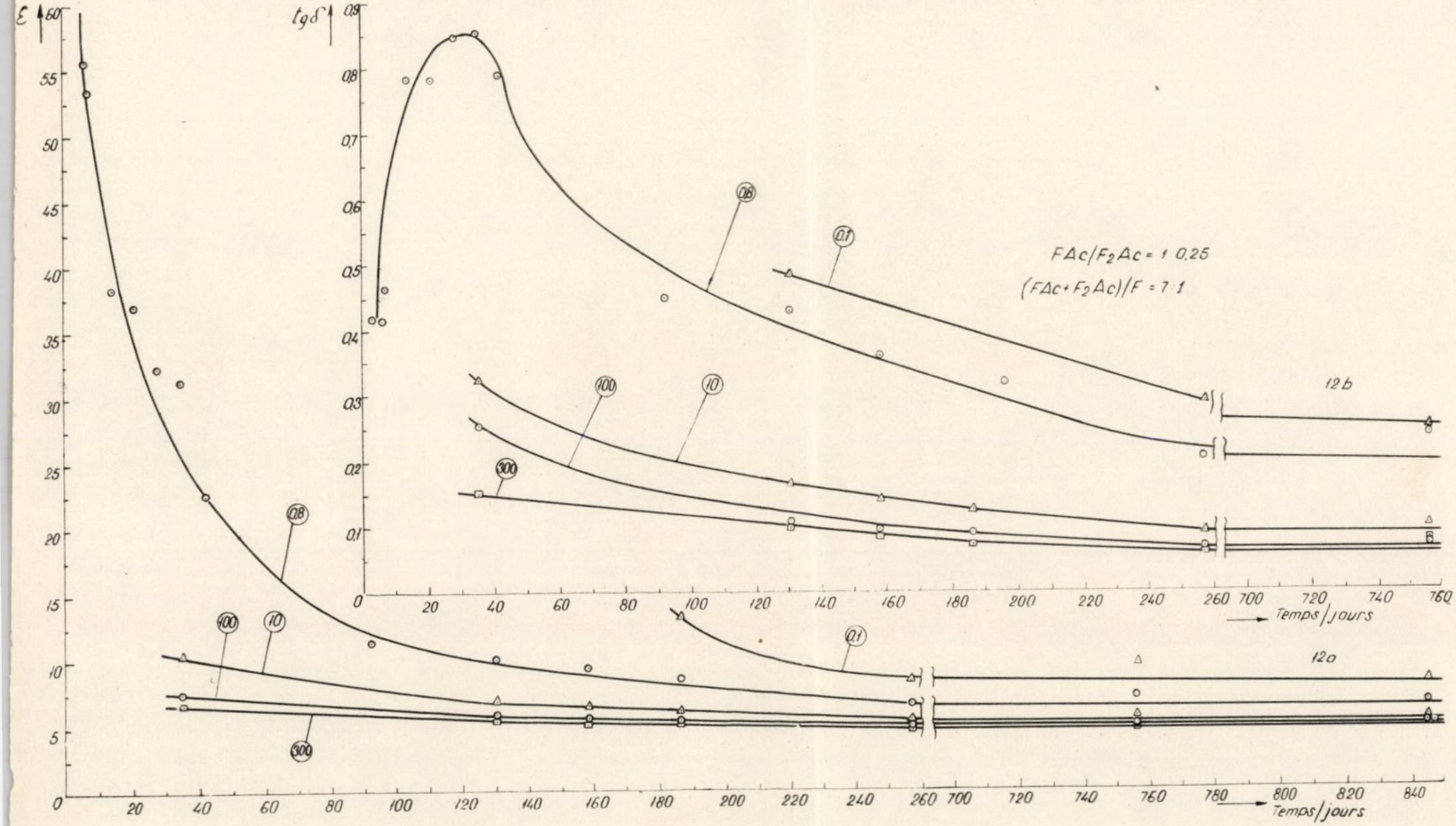


Fig. 12. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0,1—300 kcs; rapport (FAc + $F_2$Ac)/F = 7 : 1.

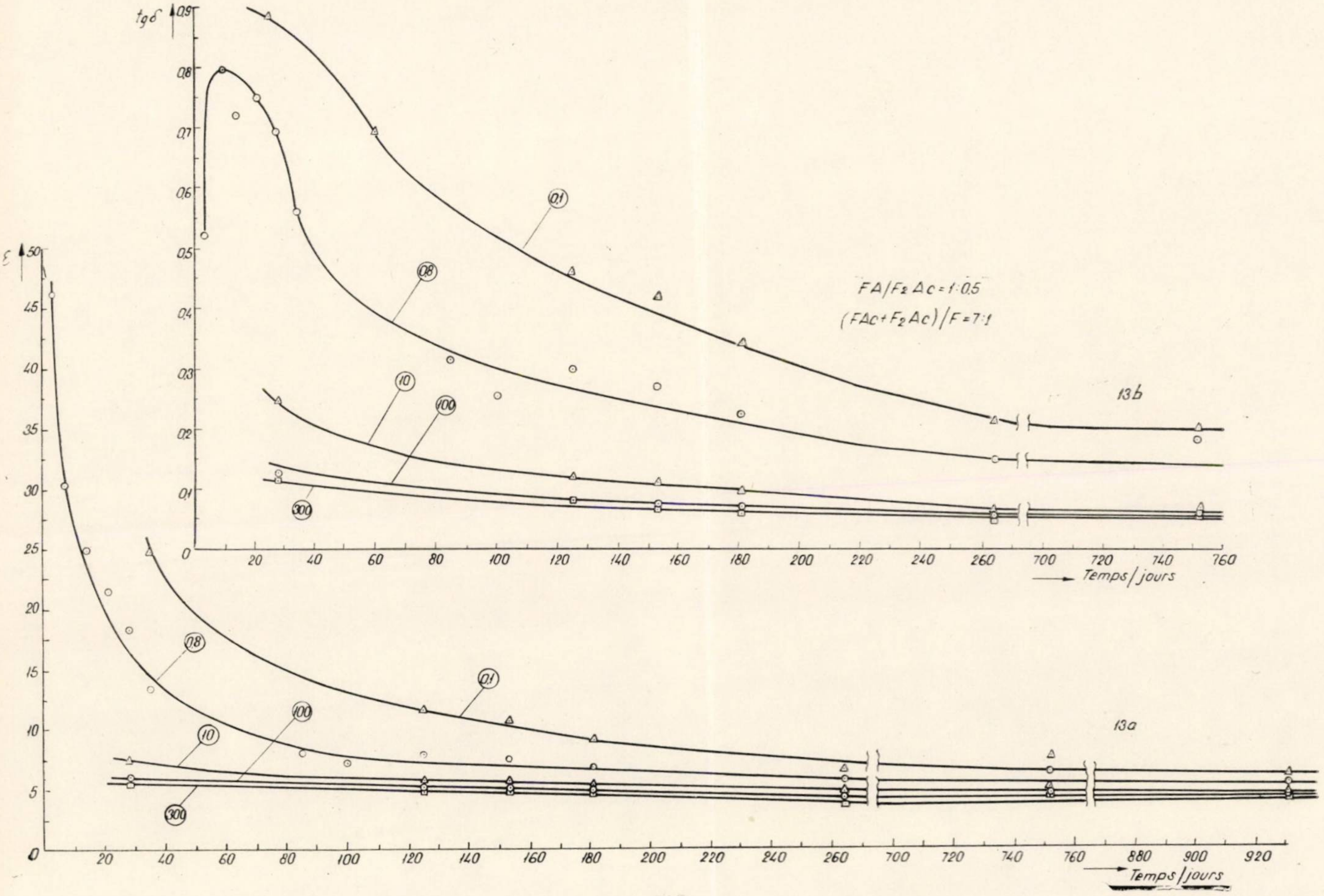


Fig. 13. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0,1—300 kc/s; rapport (FAc + $F_2$Ac)/F = 7 : 1.

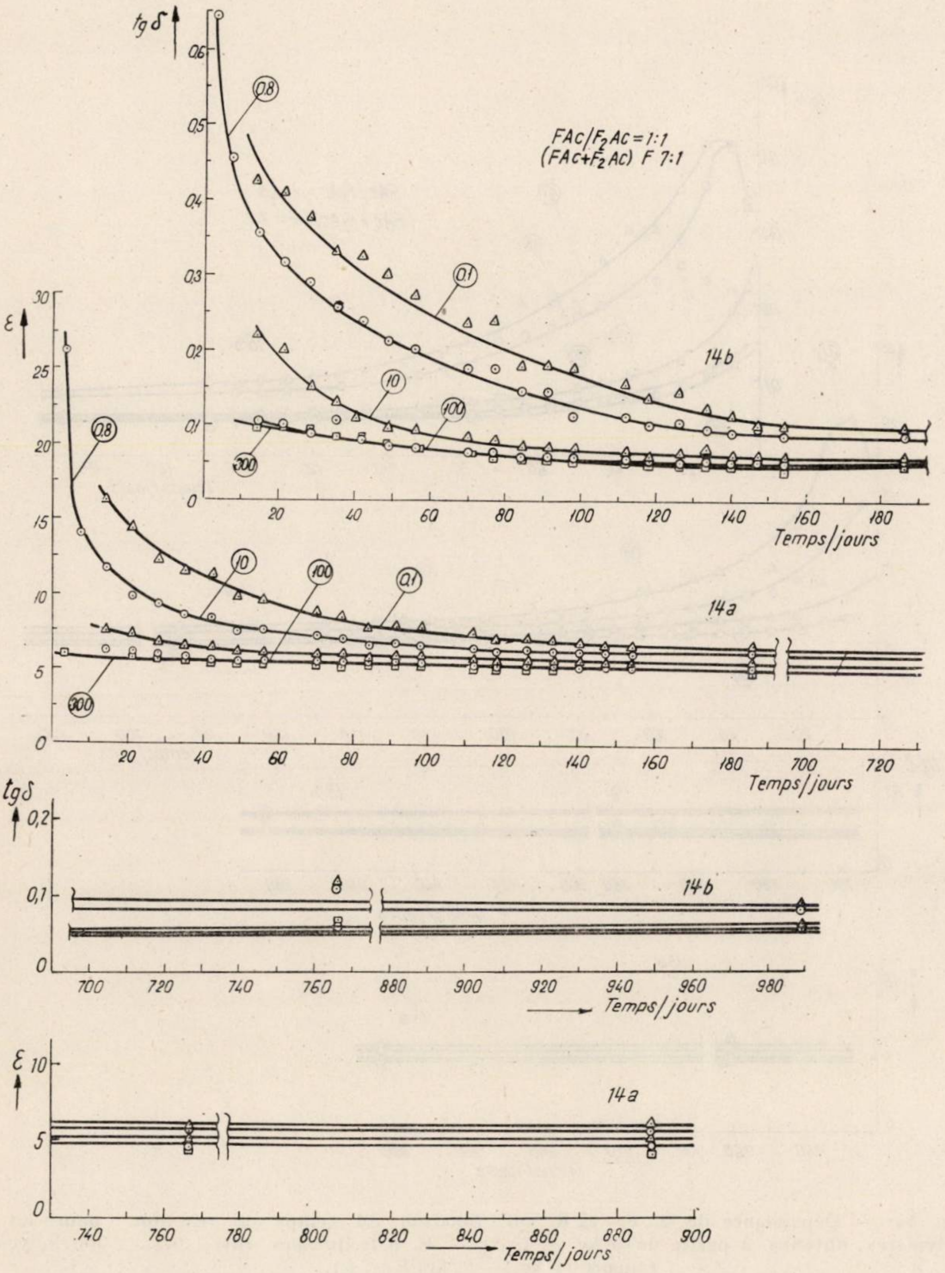


Fig. 14. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2Ac$ + F, à fréquences entre 0,1 — 00 kc/s; rapport (FAc + $F_2Ac$)/F = 7 : 1.

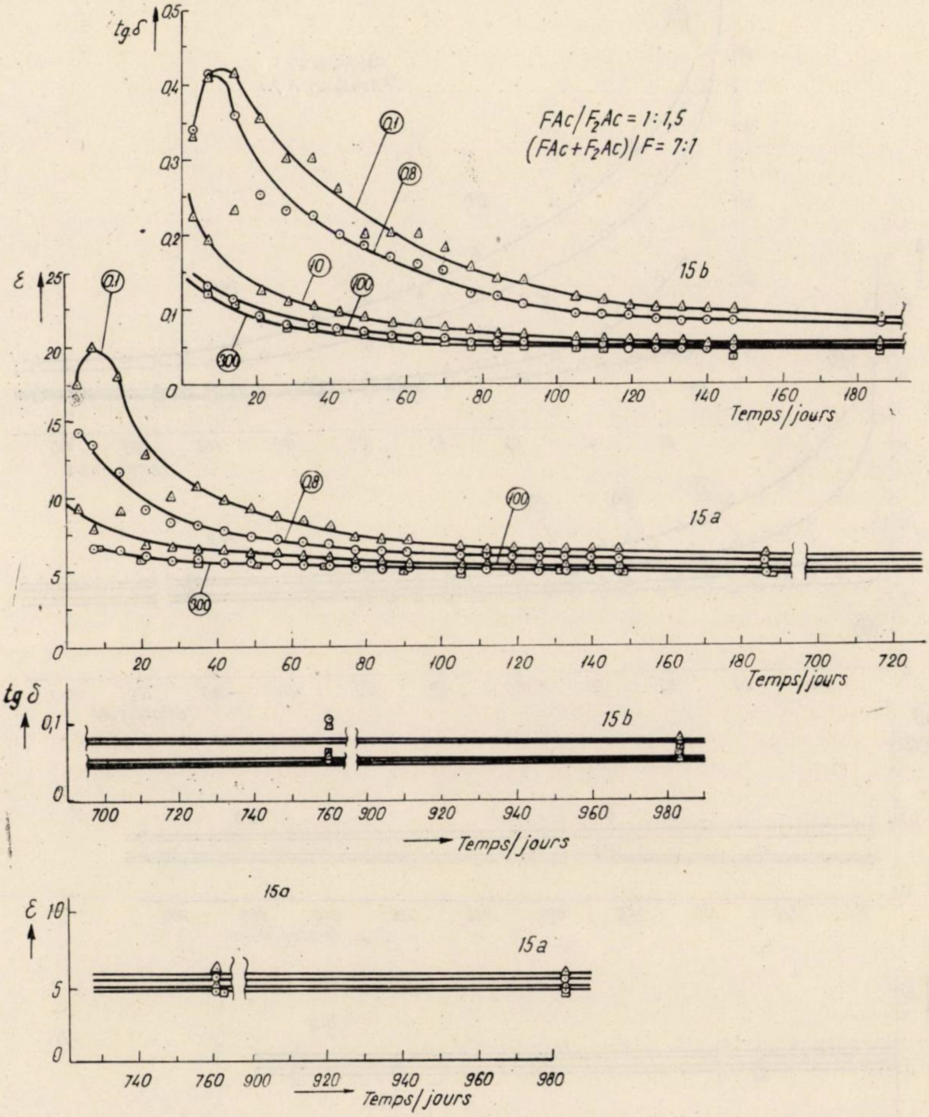


Fig. 15. — Dépendance de ε et tg δ en fonction du temps de réaction, pour les polymères obtenus à partir de FAc + $F_2$Ac + F, à fréquences entre 0,1 — 300 kc/s ; rapport (FAc + $F_2$Ac)/F = 7 : 1.

composition différentes des mélanges de polymérisation que présentent des modes divers de résinification : dans les polymères de FAc + F prédomine un mécanisme de polycondensation, avec élimination d'eau, grand dégagement de chaleur et retrait important dans le temps alors que pour les polymères de $F_2$Ac + F c'est le mécanisme de poylmérisation qui prédomine, sans élimination de produits secondaires, avec un dégagement de chaleur légèrement plus petit que pour les polymères de FAc + F et avec un retrait restreint.

Pour les polymères de MFA + F et pour ceux à base de FAc + + $F_2$Ac + F, il n'existe pas jusqu'à présent de preuves qui permettent de plaider en faveur d'un mécanisme de résinification, ou d'un autre mécanisme.

## INFLUENCE DE LA TENEUR EN CATALYSEUR

Dans une série de travaux antérieurs, on a étudié en détail la résinification de F et des monomères de F—Ac, en catalyse acide (BzS), à la température ambiante [7] et les propriétés physico-mécaniques des polymères respectifs. [5,8,9] Ces recherches ont montré que la teneur en catalyseur peut varier dans de très larges limites entre 2,5 et 10% de BzS dans le cas des polymères tels quels, non chargés, et de 10 à 25% de BzS dans le cas des polymères chargés avec des agrégats minéraux.

Plus la teneur en catalyseur se rapproche des limites maximales indiquées ci-dessous, plus les propriétés s'améliorent et la vitesse de résinification augmente énormément.[6]

En considérant cette tendance générale dans le comportement des polymères de F—Ac, nous n'avons étudié dans le présent travail l'influence des autres paramètres de polymérisation que pour une teneur en catalyseur égale à 10%. Au-dessous de cette valeur, les processus diélectriques ne diffèrent pas en tant que phénomène ; mais leur vitesse de variation dans le temps est comme il fallait s'y attendre très lente, surtout dans le domaine 2,5 à 5% BzS.

## RELATIONS QUANTITATIVES

Les essais pour trouver une relation quantitative qui exprime la variation de la constante et de la tangente de l'angle de pertes des polymères de F—Ac, en fonction du temps ont conduit à établir l'équation empirique de la forme :

$$\lg \varepsilon = A + B \cdot \frac{1}{t} \quad \text{respectivement} \quad \lg \operatorname{tg} \delta = A' + B' \cdot \frac{1}{t} \quad (3)$$

où $A$, $B$ et $A'$ $B'$ sont deux constantes déterminées graphiquement à partir de la pente de la droite $\lg \varepsilon = f\left(\frac{1}{t}\right)$, respectivement $\lg \operatorname{tg} \delta = f\left(\frac{1}{t}\right)$.

Sur la figure 16 sont représentées, par exemple, les courbes $\lg \varepsilon = f\left(\frac{1}{t}\right)$ pour le polymère à base de $F_2Ac + F$, dans lequel le rapport $F_2Ac/F = 3:1$.

Au tableau 1 sont donnés les coefficients de l'équation (3), pour l'exemple mentionné.

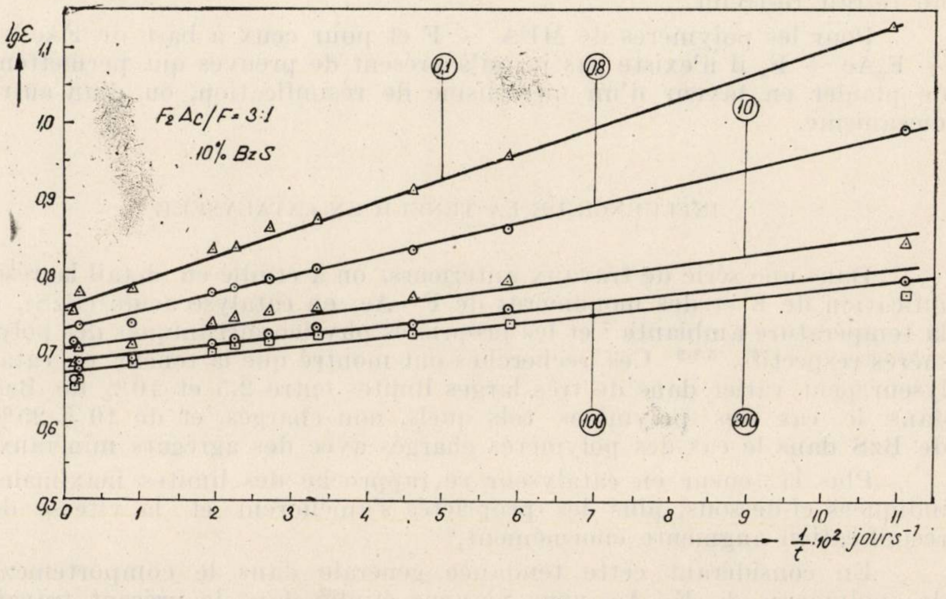


Fig. 16. — Représentation ε de lg ε fonction de $\frac{1}{t}$ . $10^2$ à différentes fréquences, pour le polymère de $F_2Ac + F$ ; rapport $F_2Ac/F = 3:1$.

En comparant les valeurs trouvées ($\varepsilon_t$) avec celles calculées ($\varepsilon_c$) en vertu de la relation (3), on constate une concordance relativement bonne entre les valeurs expérimentales et celles calculées, l'erreur en pour-cent ($\Delta\varepsilon$%) variant approximativement entre 0,1 et 7%, en fonction de la fréquence et de la durée de la réaction de réticulation.

Il faut mentionner que la réaction (3) est moins précise, en particulier vers les limites de l'intervalle de temps de la réaction de réticulation.

De telles relations ont aussi été établies pour les autres types de polymères de F—Ac, ainsi que pour tg δ, mais les résultats respectifs feront l'objet d'une autre note.

## CONCLUSIONS

1. Les propriétés diélectriques des polymères de F—Ac ($\varepsilon$ et tg δ) varient dans le temps, en fonction des paramètres de la réaction de polymérisation et de la fréquence du champ, à cause de l'élimination d'eau et de produits volatils pendant la réaction de réticulation.

*Tableau 1*

**Valeurs expérimentales et valeurs calculées d'après la relation (3)**

| Fré-quence kc/s | Constantes | | Valeurs expérimentales | | | Valeurs calculées d'après la relation (3) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A$ | $B$ | $t$, jours | $\frac{1}{t} \cdot 10^2$ jours$^{-1}$ | $\varepsilon_t$ | $\varepsilon_c$ | $\Delta\varepsilon$ % |
| 0,1 | 0,754 | 3,440 | 23 | 4,34 | 8,13 | 8,004 | −1,55 |
| | | | 30 | 3,33 | 7,46 | 7,338 | −0,97 |
| | | | 44 | 2,27 | 6,79 | 6,793 | +0,04 |
| | | | 780 | 0,13 | 5,65 | 5,734 | +1,48 |
| 0,8 | 0,727 | 2,360 | 9 | 11,11 | 9,79 | 9,799 | +0,09 |
| | | | 23 | 4,34 | 6,77 | 6,752 | −0,27 |
| | | | 37 | 2,70 | 6,20 | 6,176 | −0,39 |
| | | | 113 | 0,88 | 5,44 | 5,594 | +2,83 |
| | | | 780 | 0,13 | 5,14 | 5,371 | +4,49 |
| 10 | 0,700 | 1,395 | 9 | 11,11 | 6,97 | 7,161 | +2,74 |
| | | | 23 | 4,34 | 5,85 | 5,761 | −1,52 |
| | | | 44 | 2,27 | 5,52 | 5,391 | −2,33 |
| | | | 113 | 0,88 | 5,09 | 5,155 | +1,27 |
| | | | 780 | 0,13 | 4,80 | 5,033 | +4,85 |
| 100 | 0,684 | 1,111 | 9 | 11,11 | 6,18 | 6,418 | +3,850 |
| | | | 23 | 4,34 | 5,42 | 5,398 | −1,406 |
| | | | 37 | 2,70 | 5,27 | 5,176 | −1,780 |
| | | | 51 | 1,96 | 5,10 | 5,079 | −0,412 |
| | | | 780 | 0,13 | 4,58 | 4,847 | +5,820 |
| 300 | 0,670 | 1,153 | 9 | 11,11 | 5,88 | 6,282 | +6,83 |
| | | | 23 | 4,34 | 5,27 | 5,520 | −0,38 |
| | | | 44 | 2,27 | 5,06 | 4,968 | −1,977 |
| | | | 113 | 0,88 | 4,76 | 4,788 | +0,580 |
| | | | 570 | 0,18 | 4,65 | 4,695 | +0,920 |

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 921–942 (1968)

2. Elles se stabilisent très lentement dans les conditions usuelles de température et d'humidité relative de l'air après de longues périodes allant de 1,5 à 2 ans, contrairement au comportement des polymères de ce type dont la structure tridimensionnelle se parachève en un temps beaucoup plus court.

3. La nature des monomères de F—Ac (MFA, FAc, $F_2Ac$ ou FAc + $F_2Ac$) n'influe pas sensiblement sur la variation dans le temps des propriétés diélectriques.

4. On a établi une relation empirique qui exprime quantitativement les modifications subies dans le temps par les propriétés diélectriques des polymères de furfurol-acétone.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 943–947 (1968)

# TRIPHENYL-ALUMINIUMVERBINDUNGEN MIT HETEROCYCLISCHEN BASEN

DIANA GIURGIU, AGLAIA CIOBANU, M. BOSTAN und I. POPESCU

vom Institut für Makromolekulare Chemie „P. Poni", Abteilung für anorganische makromolekulare Verbindungen (Polymere), Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

*Eingegangen am 21. Juni 1967*

Es werden die Additions- und Substitutionsverbindungen im Sinne der Umsetzung zwischen Triphenyl-aluminiumätherat und heterocyclischen Basen dargestellt. Die Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Verbindungen mit α- und β-Picolin und 2,4-Lutidin sind Produkte vom Donor-Acceptor-Typ und Monomeren, während die anderen erhaltenen Produkte Substitutionsverbindungen sind. Durch Pyrolyse bei 180° bilden sich aus α- und β-Picolinverbindungen Kondensationsprodukte.

Da die organischen Aluminiumverbindungen[1] von der Art der Lewis-Säure sind, ist es möglich Additionsverbindungen mit heterocyclischen Basen des Pyridin-Typs darzustellen.

In einer vorangegangenen Arbeit[2] wurden die Reaktionsergebnisse des Triphenyl-aluminiums mit primären Arylaminen mitgeteilt.

Aus der Literatur sind die Versuche von Nesmeianov und Mitarb.[3] betreffend die Triphenyl-aluminiumpyridin- bzw. -chinolin-Komplexverbindungen und die von Neumann[4] mit Chinolin und izo-Chinolin dargestellten Dialkyl-aluminiumamide des Typs $R-N-AlR_2$ bekannt. Diese Verbindungen wurden aber nicht isoliert sondern als Zwischenprodukte verwendet.

In Fortführung unserer Versuche wurde Triphenyl-aluminium mit den heterocyclischen Basen α-, β-, γ-Picolin, 2,4-Lutidin und 2-Aminopyridin umgesetzt um Additions- und Substitutionsverbindungen zu erhalten.

Die Umsetzungen erfolgten auf gleicher Weise wie es in der vorangegangenen Arbeit beschrieben war, mit einigen Ausnahmen, die den spezifischen Eigenschaften der Reaktionspartner Rechnung trugen.

Die Triphenyl-aluminium-α und bzw. β-picoline sind Verbindungen vom Donor-Akzeptor-Typ, entsprechend der Gleichung

$$AlPh_3 \cdot Et_2O + NC_5H_4CH_3 \rightarrow Ph_3Al \leftarrow NC_5H_4CH_3 + Et_2O \qquad (1)$$

---

[1] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.*, **58**, 101 (1958).

[2] I. Popescu, A. Ciobanu, D. Giurgiu und M. Bostan, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1251 (1967).

[3] A. N. Nesmeyanov und N. N. Novikova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim, Nauk*, **1942**, 372; A. N. Nesmeyanov, „Izbranye trudy", Bd. I, Izd. A. N. S.S.S.R., Moskau, 1959, S. 336.

[4] W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, **618**, 80, (1958).

Eine Ausnahme bildet die Verbindung mit γ-Picolin, welche mit Triphenyl-aluminium unter gleichen Bedingungen nur ein Substitutionsprodukt ergibt

$$AlPh_3 \cdot Et_2O + NC_5H_4CH_3 \rightarrow Ph_2Al-CH_2C_5H_4N + C_6H_6 + Et_2O \quad (2)$$

Im diesem Fall wurde die Bindung an das Aluminiumatom nicht durch das ungebundene Elektronenpaar des Stickstoffatoms gewährleistet, sondern sie ist eine σ-Bindung an das Kohlenstoffatom des Methylenrestes, die durch die Wasserstoffsubstitution hervorgerufen ist.

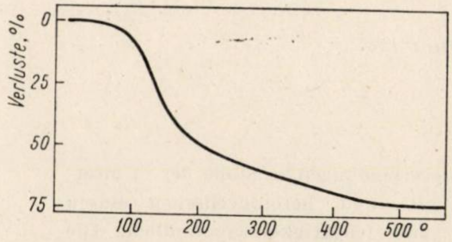
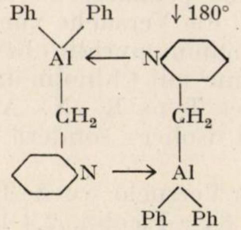


Abb. 1. — Die thermogravimetrische Kurve des Aluminium-tris-aminopyridins.

Das Produkt mit 2,4-Lutidin ist ein Addukt vom Donor-Akzeptor-Typ während die Versuche mit 2,6-Lutidin nicht zufriedenstellend ausfielen, denn es bildete sich eine uneinheitliche Substanz.

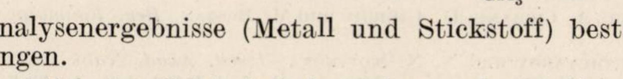
Die Pyrolose der Additionsverbindungen Triphenyl-aluminium-α- bzw. -β-picolin bei 180° in Stickstoffstrom bewirkte die Farbenveränderung von weißgelb nach rotorange der Substanz, die glasig wurde. Wir vermuten den Übergang von einem Additions- zu einem Substitutionsprodukt, mit darauffolgender Kondensation von zwei Molekülen nach dem Schema :

$$2AlPh_3 \leftarrow NC_5H_4CH_3 \rightarrow 2Ph_2Al-CH_2C_5H_4N + 2C_6H_6 \quad (3)$$



Die völlige Unlöslichkeit der Pyrolyseprodukte in organischen Lösungsmitteln machte die Bestimmung des Molekulargewichts unmöglich.

Die Erwärmung des Triphenyl-aluminium-2,4-lutidins auf 200° in einem trockenen Stickstoffstrom, führt unter gleichen Bedingungen zu einem Substitutionsprodukt und Benzolabspaltung



$$Ph_3Al \leftarrow NC_5H_3(CH_3)_2 \rightarrow Ph_2Al-CH_2-C_5H_3N(CH_3) + C_6H_6 \quad (4)$$

Die Analysenergebnisse (Metall und Stickstoff) bestätigen unsere Voraussetzungen.

Die Reaktion des Triphenyl-aluminiums mit 2-Aminopyridin, ergab das Substitutionsprodukt Aluminium (tris) aminopyridin. Alle drei Phenylgruppen des $AlPh_3$ sind mit Aminogruppen substituiert, entsprechend der Gleichung

$$Ph_3Al + 3C_5H_4{\leftarrow}N(NH_2) \rightarrow Al[(HN)C_5H_4N]_3 + 3C_6H_6 \qquad (5)$$

Die thermogravimetrische Kurve (Abb. 1) des $Al(C_5H_5N_2)_3$ läßt Knickpunkte bei 80°, 125°, 442° erkennen. Bei 573° geht die Kurve in eine Gerade über und der Gewichtsverlust von 78,48% des Ausgangsproduktes entspricht dem Verlust von drei Basemolekülen. Der Rückstand besteht aus Aluminiumoxid und enthält keinen Stickstoff.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an der Luft durchgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der organischen Aluminiumverbindungen erfolgt in einem sorgfältig gereinigten und getrockneten Stickstoffstrom. Die Einwagen für die Analysen nimmt man ebenfalls in $N_2$-Atmosphäre. Die Reaktionspartner werden getrocknet und frisch destilliert. Die verwendeten Lösungsmittel werden über Natrium getrocknet und abdestilliert. Die Umsetzungen wurden in dem Geräte mit drei Abteilen durchgeführt, das in einer vorhergegangenen Arbeit beschrieben wurde. Das für die Bestimmung des Molekulargewichts verwendete Naphthalin wurde doppelt sublimiert und hatte die kryoskopische Konstante = 6,88.

### *Triphenyl-aluminium-α-picolin.* $AlPh_3NC_5H_4CH_3$

Eine Triphenyl-aluminiumätherlösung aus 5 g Diphenyl-quecksilber und 2 g Aluminium (grießig) wird eingeengt und es werden 3 g frisch dest. α-Picolin eingetragen. Es bildet sich eine gelbbraune Flüssigkeit, begleitet von einer schwachen Erwärmung des Inhalts. Nach Versetzen mit getrocknetem Petroläther bildet sich eine weißgelbe Suspension, das Lösungsmittel wird dekantiert und bei $10^{-1}$ mmHg Vakuum getrocknet. Der Inhalt wird dickflüssig, bei fortschreitender Verflüchtigung des Lösungsmittels bildet sich ein fester bröckliger Schaum. Dieser wird unter $N_2$-Strom zerkleinert, viermal mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz hat eine weißgelbliche Farbe und ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, reagiert mit Wasser unter Bildung von $Al(OH)_3$ und Abscheidung der Base und Benzol. Ihre Löslichkeit in Benzol und Äther ist klein. Bei Raumtemperatur ist das Produkt monomer.

Die Elementaranalysen bestätigen die Bildung eines Additionsproduktes u.zw. Triphenyl-aluminium-α-picolin.

Analysen für $Ph_3AlNC_5H_4CH_3$

*Ber.*: Al 7,69; N 4,00%;

*Gef.*: Al 7,00; N 3,90%

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Naphthalin bestimmt und man erhielt 343,39 (*ber.* 351,06). Bei Erwärmung auf 180° in geschlossener Röhre unter $N_2$-Strom, beobachtet man eine Farbenveränderung und die Entwicklung einer flüchtigen Substanz.

Analyse der Pyrolyseprodukte für $Ph_2AlCH_2NC_5H_4$

*Ber.*: Al 9,89; N 5,12%;

*Gef.*: Al 10,60; N 6,11%

Das Produkt ist in organischen Lösungsmiteln völlig unlöslich und sein Molekulargewicht konnte nicht bestimmt werden.

### *Triphenyl-aluminium-β-picolin.* $AlPh_3.NC_5H_4CH_3$

Die Darstellung des Triphenyl-aluminium-β-picolins, ebenfalls ein Additionsprodukt des Donor-Akzeptor-Typs, erfolgte wie oben beschrieben.

Das Addukt mit β-Picolin ist weißgelblich, sehr hygroskopisch, wird vom Wasser und Alkohol unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die Substanz ist in Äther und Petroläther unlöslich, schwerer löslich in Benzol und Toluol.

Analysen für $Ph_3\ AlNC_5H_4CH_3$

*Ber.* : Al 7,69 ; N 4,00 % ;

*Gef.* : Al 7,96 ; N 4,42 %

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts ergab 304 (*Ber.* : 351,06).

Die thermische Zersetzung bei 180° in $N_2$ ergibt eine orangerote glasige, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Masse.

Analysen der Pyrolyseprodukte für $Ph_2AlNC_5H_4CH_2$

*Ber.* : Al 9,89 ; N 5,12 % ;

*Gef.* : Al 10,81 ; N 5,05 %

### *Diphenyl-aluminium-γ-picolin.* $AlPh_2CH_2C_5H_4N$

Wird wie in der oben angeführten Vorschrift für α- und β-Picolin gearbeitet, jedoch mit γ-Picolin, erhält man das Substitutionsprodukt $Ph_2Al-CH_2C_5H_4N$, eine pulverförmige, gelbbraune Substanz. Sie ist etwas dunkler gefärbt als die entsprechenden Addukte mit α- bzw. β-Picolin, unlöslich in Äther, Petroläther, wenig löslich in Benzol und Toluol, reagiert lebhaft mit Wasser und Alkohol, zersetzt sich an der Luft fast augenblicklich.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Naphthalin bestätigt, daß die Verbindung bei der Schmelztemperatur des Naphthalins monomer ist. *Gef.* : 254 ; *ber.* : 273.

Analysen für $Ph_2AlCH_2C_5H_4N$

*Ber.* : Al 9,80 N 5,12 % ;

*Gef.* : Al 10,17 N 4,74 %

Erwärmt auf 200° färbt sich die Verbindung rotorange und wird zu einer glasigen Masse. Das Pyrolysenprodukt ist luftbeständiger als das Ausgangsprodukt.

### *Triphenyl-aluminium-2,4-lutidin.* $Ph_3AlNC_5H_3(CH_3)_2$

Es wurde in gleicher Weise wie die Picolinverbindungen dargestellt. Zu Triphenylaluminium (ätherische Lösung) fügt man 2,6 g frisch dest. 2,4-Lutidin. Das gebildete Produkt ist weißgelblich, löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther und Petroläther, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es reagiert lebhaft mit Wasser und Alkohol.

Analysen für $Ph_3AlNC_5H_3(CH_3)_2$

*Ber.* : Al 7,38 N 3,83 % ;

*Gef.* : Al 7,33 N 3,96 %

Die Bestimmung des Molekulargewichts (Naphthalin) ergab 338,8, *ber.* : 365.

$Ph_3AlNC_5H_3(CH_3)_2$ erhitzt bei 190° ergab eine rotorange glasige Masse.

Analysen der Pyrolysenprodukte für $Ph_2AlNC_5H_3CH_2CH_3$

*Ber.* : Al 9,40 N 4,88 % ;

*Gef.* : Al 9,92 N 4,76 %

### *Aluminium-tris-aminopyridin.* $Al(C_5H_5N_2)_3$

Zu einer ätherischen Lösung von Triphenyl-aluminium, die wie oben angegeben dargestellt wurde, gibt man 2,5 g gereinigtes 2-Aminopyridin gelöst in 4 ml Äther. Es fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag aus. Nach 5maligem Waschen mit getrocknetem Äther wird 3 Std. im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein weißes Pulver, unlöslich in Äther und Petroläther, wenig löslich in Benzol und besser löslich in Toluol. Die Zersetzung mit Wasser und Alkohol ist nicht so lebhaft. In geschlossenem Gefäß ist die Substanz mehrere Tage lang beständig.

Analysen für $Al(C_5H_5N_2)_3$
*Ber.* : Al 8,82 N 27,18 %;
*Gef.* : Al 9,31 N 27,24 %

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 949–956 (1968)

# CONTRIBUTION AU FRACTIONNEMENT DES COPOLYMÈRES. I

## COPOLYMÈRES ACRYLONITRILE-ACÉTATE DE VINYLE

C. UGLEA, NATALIA SIMIONESCU et D. FELDMAN

Institut de Chimie macromoléculaire « Petru Poni », Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

*Reçu le 22 novembre 1967*

Pour établir la polydispersité de certains copolymères acrylonitrile-acétate de vinyle, on a appliqué la méthode de la précipitation fractionnée et le fractionnement sur colonne d'après Krigbaum et Kurz, méthodes utilisées pour le fractionnement du polyacrilonitrile (PAN). Les résultats reflétés sur les courbes de fractionnement et figurés aux tableaux ont été obtenus par des mesures viscosimétriques, spectres d'absorption en l'IR et analyses chimiques. On a aussi constaté que dans la séparation réalisée par la méthode de Krigbaum et Kurz l'influence de la composition des copolymères est plus grande que dans celle réalisée par la méthode de la précipitation successive.

Le caractère statistique du croissement des macroradicaux dans la copolymérisation radicalique détermine, dans la plupart des polymères, non seulement une non homogénéité selon le poids moléculaire, mais aussi, une autre selon la composition et la structure chimique. La présence simultanée dans les copolymères de ces trois non homogénéités engendre la modification de la dépendance d'entre le poids moléculaire et les propriétés physico-chimiques de ces dernières en influençant, à des intensités et des sens différents, les propriétés physiques qui font possible la séparation des copolymères en fractions plus homogènes du point de vue du poids moléculaire.

C'est pourquoi les portions séparées au fractionnement des copolymères sont le résultat de certains effets simultanés, produits autant par la variation du poids moléculaire, que par celle de la structure et de la composition chimique.

Récemment Fuchs [1] relève les aspects les plus importants du fractionnement des copolymères, passant en revue, à la même occasion, la littérature dans ce domaine.

Le travail que nous venons de citer ne souligne pas la façon dont se reflète, spécialement dans les courbes différentielles de fractionnement, l'influence concomitante des facteurs mentionnés ci-dessus.

---

[1] O. Fuchs, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **70**, 267 (1963).

Topchiev, Litmanovich et ses collaborateurs [2-4] ont abordé en détail le problème du fractionnement de certains copolymères. Ils mettent en évidence, au cours des fractionnements des copolymères, l'importance du point γ de précipitation dans l'utilisation des différents systèmes de solvant-non-solvant (S/NS). Les auteurs admettent que le fractionnement des copolymères se réalise, surtout selon les dimensions des macromolécules si les valeurs γ des homopolymères sont proches. Au cas où les valeurs γ pour les deux homopolymères diffèrent de beaucoup entre elles, on constatera aussi l'influence due à la composition chimique. L'utilisation de pareils systèmes de S/NS est indiquée seulement dans le cas d'une dépendance linéaire du γ de la composition copolyme. En ce qui concerne le produit étudié, les auteurs mentionnés remarquent que les écartements linéaires de la dépendance γ-composition sont dus aux interactions possibles entre les molécules du précipitant et les différents fragments des chaînes.

On sait que les méthodes ordinaires pour tracer les courbes de fractionnement lorsqu'il s'agit d'homopolymères peuvent être utilisées pour les copolymères au seul cas où nous avons la certitude que le système de S/NS n'est pas sensible envers la composition des macromolécules. Lorsque le système choisi en est sensible, comme on le montre dans la littérature, [4] la courbe différentielle a un aspect bimodal.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé de préciser si les conditions expérimentales (méthodes, système S/NS) adéquates au fractionnement d'un homopolymère sont efficientes dans le cas d'un copolymère binaire dans lequel, comme proportion, prime le comonomère correspondant au polymère de comparaison. En prenant pour critérium de référence la distribution du poids moléculaire de l'homopolymère déterminé par fractionnement, nous montrerons si l'introduction du second monomère dans la chaîne macromoléculaire se reflète dans les résultats du fractionnement.

## A. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 1° *Polymères étudiés*

Le polyacrylonitrile (PAN) et les copolymères acrylonitrile-acétate de vinyle (Co. AN—AcV) ont été synthétisés dans notre laboratoire. La polymérisation a été effectuée en milieu aqueux, la proportion en monomères étant de 11 %. L'initiation a été réalisée avec du persulfate d'ammonium (0,65 % envers le monomère) et avec du métabisulfite de sodium (1,7 fois la quantité de persulfate). Le processus de polymérisation a été effectué sous agitation, à la température de 60°, pendant 90 minutes. Le polymère séparé de la phase liquide a été séché à l'air libre et puis dans l'étuve sous vide, à 60°. Le produit obtenu a été soumis à l'extraction avec de l'acétone pendant 30 heures dans l'appareil Soxhlet, en vue d'éliminer le polyacétate de vinyle.

Dans ces conditions on a obtenu du PAN homopolymère et les copolymères A, B, et C avec les caractéristiques données au tableau 1 et sur les figures 1 et 2.

---

[2] A. D. Litmanovich, V. Ia. Stern et A. V. Topchiev, *Neftekhimiya*, **3**, 217 (1963).

[3] A. D. Litmanovich et A. V. Topchiev, *Neftekhimiya*, **3**, 336, (1963).

[4] L. G. Kudreavtseva, A. D. Litmanovich, V. A. Topchiev et V. Ia. Stern, *Neftekhimiya*, **3**, 343 (1963).

*Tableau 1*

**Composition et rapport $\eta_{sp.}/c\%$ des produits synthétisés**

| Polymère | N % méthode de Parnas-Wagner | AN* (mole %) | AcV (mole %) | Solutions en DMF | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | c % (g/d) | $\eta_{sp.}/c\%$ |
| Polyacrylonitrile | 25,22 | — | — | 0,0940 | 2,24 |
| Copolymère A | 24,76 | 96,17 | 3,83 | 0,1120 | 3,02 |
| Copolymère B | 22,10 | 89,15 | 10,85 | 0,1180 | 3,29 |
| Copolymère C | 21,98 | 88,40 | 11,60 | 0,1100 | 5,19 |

* Calculé de N%.

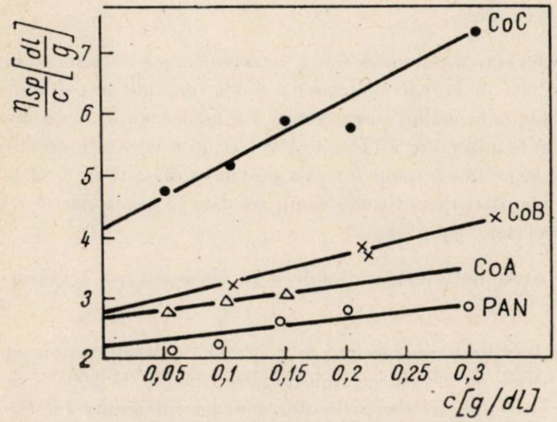


Fig. 1. — Viscosités intrinsèques des copolymères AN—AcV à teneur variable en acétate de vinyle.

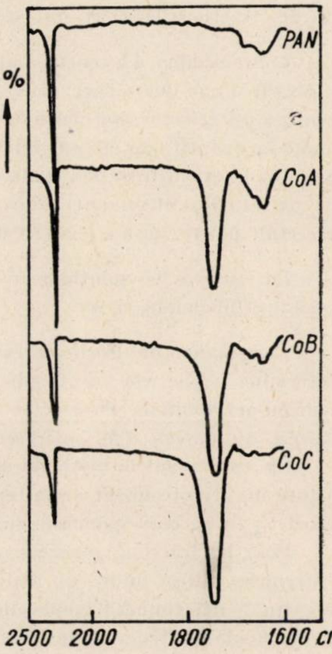


Fig. 2. — Spectrogrammes en IR de l'homopolymère PAN et des copolymères CoA, CoB et CoC.

## 2° *Méthode de fractionnement*

La séparation en fractions des composés synthétisés a été réalisée par deux méthodes :

a. *Précipitation fractionnée.* On a appliqué la méthode préconisée pour PAN par Herrent [5] qui emploie la diméthylformamide (DMF) comme solvant et le mélange n-heptane-éther éthylique 1 : 1 comme précipitant. Le fractionnement a été effectué à la température ordinaire, par l'addition successive du mélange précipitant, plus de 0,5 g de polymère dissous en 100 ml de DMF.

b. *Fractionnement sur colonne.* On a employé la méthode de Krigbaum et Kurz [6] préconisée pour les polymères cristallins avec certaines modifications concernant seulement les

[5] P. Herrent, *J. Polymer Sci.*, **8**, 346 (1952).

[6] W. R. Krigbaum et J. E. Kurz, *J. Polymer Sci.*, **41**, 275 (1959).

aspects quantitatifs. On a ajouté 29 ml de n-heptane sur 0,15 g de polymère dissous à chaud (90°) en 75 ml de DMF. Pour le cas CoC il a fallu 54 ml de n-heptane. La récupération du polymère se réalise en meilleures conditions que chez les auteurs que nous avons déjà cités (environ 60 %). Cela est dû au fait que l'on a préparé aussi le polymère retenu dans la zone non chauffée de la colonne où l'on a constaté la présence des produits à poids moléculaires réduits. On a réussi de la sorte à séparer en fractions environ 95 % du polymère utilisé.

Le nombre des fractions obtenues par précipitation a été de 4—6 et 6—8 par la méthode de Krigbaum et Kurz.

### 3° *Caractérisation des fractions*

Après avoir écarté par évaporation les composants du mélange de précipitation, les solutions des fractions en DMF ont été étudiées ainsi :

*Concentration.* La teneur dans la fraction en polymère a été déterminée par l'évaporation du solvant d'une quote-part, sous vide, à 60° ; le travail d'amener à poids constant la pellicule obtenue a été effectué dans l'étuve sous vide, à la même température. En même temps on a déterminé la quantité de solvant retenue par le polymère à l'évaporation et on a constaté qu'elle dépend de la quantité et de l'épaisseur de la pellicule (pour 0,1 g de polymère dissous en 5 ml de DMF on retient 0,01 solvant). Puisque la quantité de polymère comprise dans la quote-part évaporée était petite, on n'a pas fait de corrections en ce sens.

*La viscosité* des solutions en DMF a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre à niveau suspendu Ubbelohde, à 20°.

*Composition des fractions.* Pour les fractions séparées par la méthode de précipitation on a déterminé — par voie spectrophotométrique en IR (spectrophotomètre Unicam SP 200) — la teneur en acrylonitrile. Pour cette étude on a préparé des pellicules dont les épaisseurs ont été mesurées au moyen d'un microscope du type MCI—IOR.

En appliquant la méthode de la ligne de base pour examiner les spectrogrammes, on a constaté un accroissement de la teneur en comonomère nitrilique, à mesure que la valeur du rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$, correspondant aux fractions, baissait.

Pour les fractions séparées par la méthode de la colonne, à cause des petites quantités de polymère utilisé, on n'a pu réaliser une caractérisation de la composition pour chaque fraction. Afin de déterminer l'éventuelle modification dans la composition de celles-ci avec la variation des poids moléculaires les fractions ont été groupées ; le solvant s'est évaporé à 60° sous vide et on a déterminé la teneur de la pellicule obtenue en azote. Nous mentionnons que dans ce cas nous avons fait la correction pour le solvant retenu.

Les résultats obtenus à l'examen de certains fractions séparées par les deux méthodes sont figurés au tableau 2.

On constate du tableau 2 que si l'on applique les deux méthodes, la teneur en AN influe sur l'ordre de séparation des fractions. En ce qui concerne les valeurs du rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$, celles-ci augmentent d'une part comme résultat d'une teneur plus élevée en AcV (fig. 1) et, d'autre part, à cause de la majoration des dimensions des chaînes.

## B. DISCUSSIONS

### 1° *Méthode de fractionnement*

Les résultats de l'application des deux méthodes présentent des caractéristiques qui dépendent de la nature du polymère étudié. La répré-

*Tableau 2*

**Composition et rapport $\eta_{sp.}/c\%$ des fractions séparées**

| Polymère fractionné | N° de la fraction | Méthode de fractionnement | N % | $\eta_{sp.}/c\%$ |
|---|---|---|---|---|
| Co A | I–IV | colonne | 25,09* | 1,0–2,7 |
| Co A | V–VIII | colonne | 23,60* | 3,0–5,5 |
| Co C | IV–VI | colonne | 20,20* | 4,8–5,5 |
| Co C | I | précipitation | 20,80** | 11,3 |
| Co C | V | précipitation | 24,00** | 5,2 |

* Calculé de N%; ** calculé par la méthode en IR.

sentation graphique des résultats du fractionnement a été réalisée d'après la méthode préconisée par Schultz. [7] Les courbes de fractionnement obtenues dans le cas du PAN (fig. 3, 4) se caractérisent par une reproductibilité satisfaisante, les différences provenant des caractéristiques inhérentes aux méthodes expérimentales.

Dans le cas des copolymères (fig. 5—10), les différences entre les résultats fournis par la précipitation fractionnée et le fractionnement sur colonne s'accentuent ; ce comportement peut être expliqué en raison de la façon différente d'après laquelle agit la non homogénéité chimique dans les conditions d'application de ces méthodes.

Conformément aux données fournies par Fuchs [1] la différence entre les valeurs $\eta_{sp.}/c\%$ des fractions limite (dans le cadre du même fractionnement) permet d'apprécier la pondération de la non homogénéité mentionnée dans la séparation des fractions. Nos résultats confirment cette supposition.

On peut remarquer des figures 4, 6, 8 et 10, que la différence entre les valeurs $\eta_{sp.}/c\%$ pour les fractions limite obtenues par précipitation est d'environ 10 unités, tandis que pour celles résultées en appliquant la méthode de Krigbaum et Kurz, elle est seulement de 6 unités. Ce fait reflète une influence plus réduite de la composition chimique du polymère au cas où l'on applique la précipitation fractionnée. En même temps, en analysant les compositions des fractions limite (épreuve CoC, qui contient non fractionnée 21,98% N), obtenues par précipitation, on trouve une diminution du taux d'azote de 0,78 dans le cas de la fraction à $\eta_{sp.}/c\%$ maximum et une croissance de 2,47 pour la fraction au $\eta_{sp.}/c\%$ minimum. Pareillement, dans le cas de fractionnement sur colonne, pour le même copolymère, la composition des fractions à $\eta_{sp.}/c\%$ grand varie (à savoir) par une baisse de 1,78% N envers le pourcentage d'azote du produit non fractionné. Ces constatations plaident en faveur d'une sensibilité plus accentuée de la précipitation fractionnée par rapport à la non homogénéité selon les dimensions des macromolécules.

### 2° *Validité des résultats*

L'introduction du fractionnement à l'étude des hauts polymères a posé le problème suivant : en quelle mesure cette méthode permet-elle

---

[7] G. V. Schultz, *Z. phys. Chem.*, **B43**, 47 (1939).

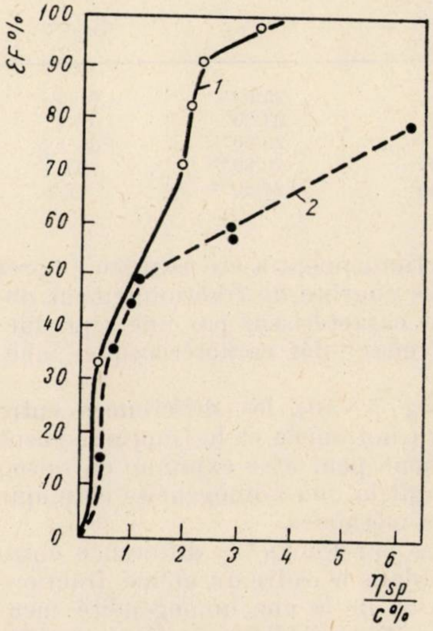


Fig. 3. — Courbes intégrales de fractionnement du PAN.

1, méthode par précipitation ; 2, méthode sur colonne.

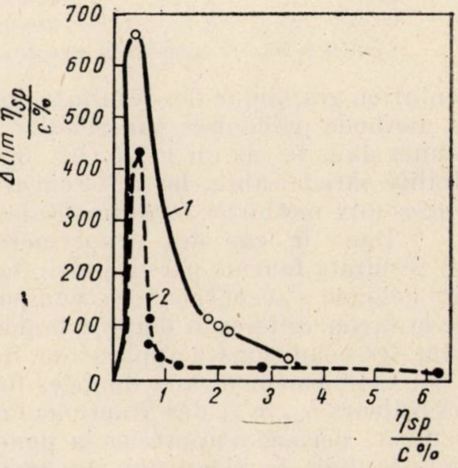


Fig. 4. — Courbes différentielles de fractionnement du PAN.

1, méthode par précipitation ; 2, méthode sur colonne.

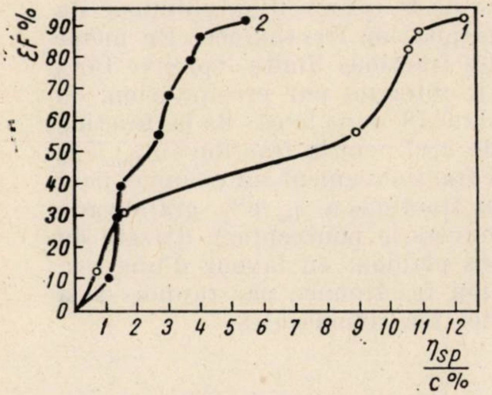


Fig. 5. — Courbes intégrales de fractionnement du Co A.

1, méthode par précipitation ; 2, méthode sur colonne.

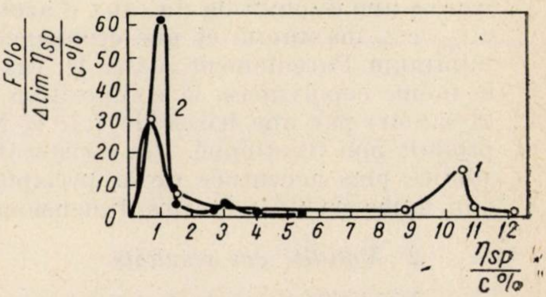


Fig. 6. — Courbes différentielles de fractionnement du Co A.

1, méthode par précipitation ; 2, méthode sur colonne.

d'établir l'aspect réel de la distribution du poids moléculaire ? La vérification des résultats obtenus dans le cas de certains composés macromoléculaires à distribution restreinte du poids moléculaire (polymères anioniques) a permis de constater que, par fractionnement, on peut établir une distribution réelle selon le poids moléculaire. Les nouveaux procédés utilisés les dernières années dans le domaine de la synthèse des hauts polymères ont mené à certains produits (copolymères, polymères stéréospécifiques, etc.), qui ont déterminé quelques modifications dans les principes classiques du fractionnement.

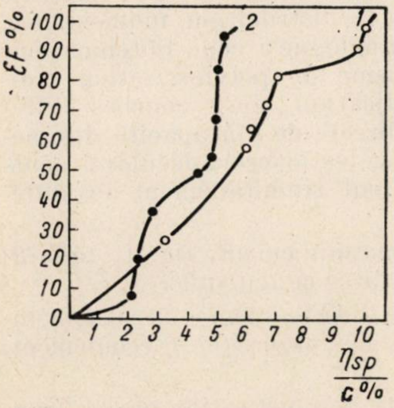


Fig. 7. — Courbes intégrales de fractionnement du Co B.

*1*, méthode par précipitation ; *2*, méthode sur colonne.

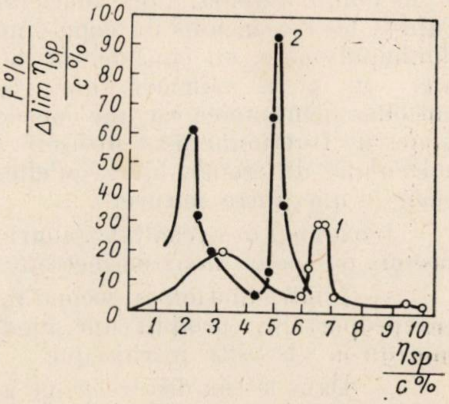


Fig. 8. — Courbes différentielles de fractionnement du Co B.

*1*, méthode par précipitation ; *2*, méthode sur colonne.

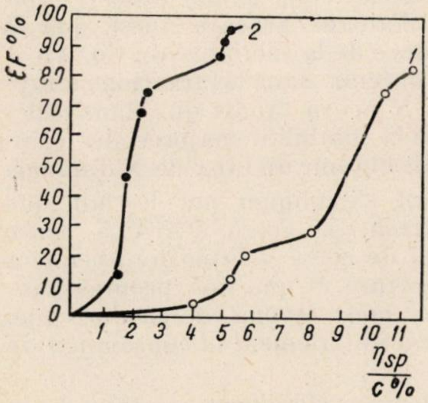


Fig. 9. — Courbes intégrales de fractionnement du Co C :

*1*, méthode par précipitation ; *2*, méthode sur colonne.

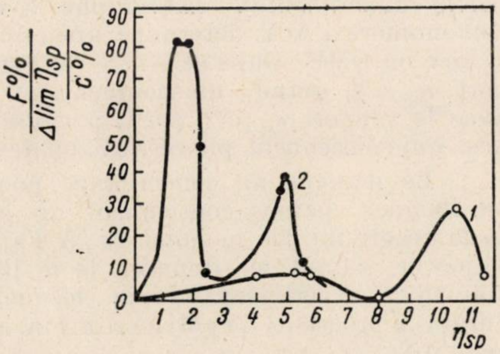


Fig. 10. — Courbes différentielles de fractionnement du Co C.

*1*, méthode par précipitation ; *2*, méthode sur colonne.

Nos résultats mettent en évidence le fait que l'introduction de l'AcV de PAN modifie l'allure des courbes différentielles pour le système de S/NS choisi, dans le sens de l'apparition d'un second maximum.

Si nous supposons réelle l'hypothèse de Stockmayer, [8] Melville et ses collaborateurs, [9] qui soutiennent que la distribution momentanée, d'après les dimensions du copolymère, est analogue à celle obtenue pour l'homopolymère, en considérant le mécanisme de polymérisation radicale, on peut affirmer que la modification des courbes différentielles mentionnée est une conséquence directe de l'incapacité des méthodes de fractionnement utilisées de séparer les macromolécules à poids moléculaire différents, alors qu'elles présentent simultanément des différences d'une autre nature.

L'examen des résultats (courbes de fractionnement, fig. 1, tabl. 2) obtenus par nous, nous permettent de constater ce qui suit :

— L'introduction du second monomère d'AcV, même dans de moindres proportions, produit une modification des propriétés d'écoulement, donc de la viscosité intrinsèque.

— Dans le cas des fractions à degré de polymérisation grand (rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$ maximum) on a constaté une baisse du pourcentage de N envers la composition chimique moyenne de l'épreuve non fractionnée contrairement au fait saisi aux fractions avec $\eta_{sp.}/c\,\%$ petit où nous avons déterminé un contenu de N % majoré.

Cette constatation paraît illogique puisque nous avons observé (voir partie expérimentale, paragraphe 2) et d'autres auteurs aussi, que le comonomère d'AcV détermine une croissance de la solubilité du Co. AN — —AcV en DMF. Dans ce sens il faudrait obtenir dans les fractions à rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$ grand, un pourcentage de N accru tandis que dans celles avec le rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$ petit, à cause de la solubilité majorée des chaînes, qui contiennent plus d'AcV, on devrait obtenir un taux de N diminué.

Le manque de concordance pourrait s'expliquer par le fait que les longues chaînes contiennent un pourcentage accru d'AcV à cause de la réactivité des monomères. A l'appui de cette affirmation viennent s'ajouter autant les données de la littérature, [10] que nos propres constatations expérimentales par lesquelles nous avons déterminé que, durant le processus de polymérisation, a lieu initialement la consommation de l'AN.

Il est possible que la séquence influence elle-mêne, au long de la chaîne copolymère, le comportement du produit étudié pendant le processus de fractionnement.

— La valeur du rapport $\eta_{sp.}/c\,\%$ correspondant à la première fraction séparée par fractionnement sur colonne et celle de la dernière fraction obtenue par précipitation sont augmentées par l'accroissement de la quantité d'acétate de vinyle dans la composition moyenne de l'épreuve non fractionnée.

---

[8] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **13**, 199 (1945).

[9] H. W. Melville, B. Noble et W. F. Watson, *J. Polymer. Sci.*, **2**, 229 (1947); **4**, 629 (1949).

[10] I. S. Dorokhina, A. D. Dabkin et V. S. Klimencov, *Khim. Volokna*, **1962**, 49.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 957–962 (1968)

# DIE REAKTION VON POLYDIMETHYLSILOXAN-CHLORIDEN MIT BIS-CYCLOPENTADIENYL-TITAN (IV)-DIHYDROGENSULFID

CEZAR UNGURENAŞU und IONEL HAIDUC

aus dem Institut für Makromolekulare Chemie ,,P. Poni'' Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A und vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai-Universität Cluj, str. Arany János, 11

*Eingegangen am 23. Oktober 1967*

bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihydrogensulfid reagiert mit Tetramethyldisiloxandichlorid, Hexamethyltrisiloxandichlorid und Oktamethyltetrasiloxandichlorid und bildet bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-thiosiloxane. Die chemischen Eigenschaften der aus dem Reaktionsgemisch isolierten Verbindungen werden durch Hydrolyse untersucht, wobei die Ringstruktur einiger dieser Verbindungen bewiesen wird. Diese chemischen Strukturbeweise werden durch Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektrophotometrie ergänzt.

1960 stellte Giffen die ersten bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-siloxanketten durch Reaktion von Titanocen mit Diphenylsilandiol her .[1] In einer später erschienenen Arbeit beschreibt Andrjanow und Mitarb. [2] die Cohydrolyse von Dialkyldichlorsilanen mit Titanocen und die Austauschreaktion des Natriumsalzes des Oktamethyltetrasiloxandiols und Titanocens. Im erstem Fall wurden Polytitanoxisiloxane mit Raumstruktur erhalten. Im zweitem Fall erhielten sie Olygomere, in denen die Cyclopentadienylgruppen beibehalten wurden.

Von der Tatsache ausgehend, daß bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihydrogensulfid mit Sulfandichloriden [3] leicht cyclische Ketten bildet, wurde versucht Titanocenthiosiloxanketten durch die Reaktion von bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihydrogensulfid mit Polydimethylsiloxanchloriden herzustellen.

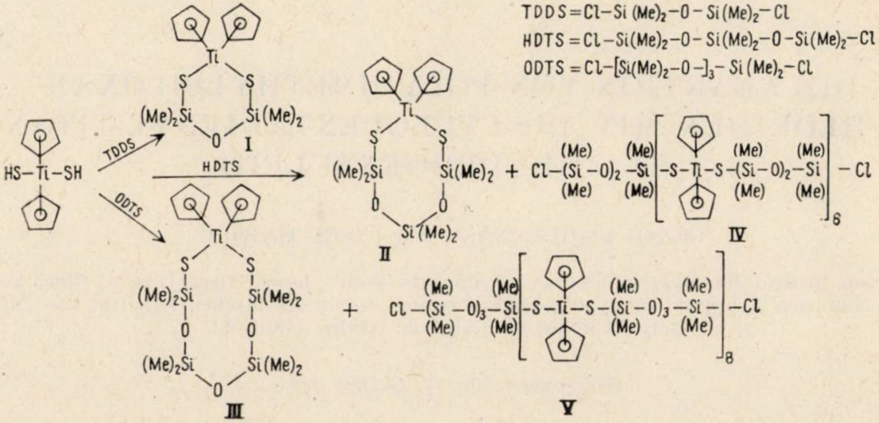
Die Ergebnisse sind aus Schema 1 ersichtlich. Es wurde gefunden, daß bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihydrogensulfid, bei Raumtemperatur, mit Tetramethylsiloxandichlorid in geringem Überschuß, beide in Aceton gelöst und in Gegenwart von $Et_3N$, leicht reagiert und eine einzige Verbindung (I) bildet, für welche die chemische Analyse und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung eine cyclische Struktur ergibt. Bei den Reaktionen von bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-dihy-

---

[1] W. Giffen, *Diss. Abs.*, **22**, 1399 (1961).

[2] K. Andrjanow und Sh. V. Phichkadze, *Vysokomol. Soedineniya*, **3**, 577 (1961).

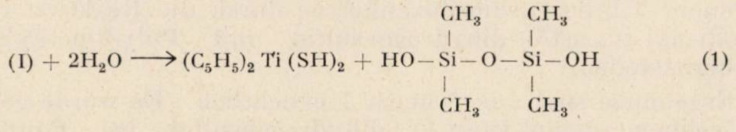
[3] R. Ralea, C. Ungurenaşu und S. Cihodaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 861 (1967).


TDDS = Cl–Si (Me)₂–O – Si (Me)₂– Cl
HDTS = Cl –Si(Me)₂–O– Si(Me)₂–O –Si(Me)₂–Cl
ODTS = Cl–[Si(Me)₂–O –]₃– Si (Me)₂–Cl
HS–Ti–SH
TDDS
HDTS
ODTS
Ti
S
(Me)₂Si
Si(Me)₂
O
I
II
III
IV
V
(Me)
Cl–(Si –O)₂ –Si
–S–Ti–S–(Si–O)₂–Si
– Cl
6
Cl –(Si –O)₃–Si
-S –Ti–S –(Si – O)₃ –Si –
–Cl
8
+

drogensulfid mit Hexamethyltrisiloxandichlorid und Oktamethyltetrasiloxandichlorid entstehen neben den cyclischen Verbindungen (II) und (III) auch Olygomere (IV) und (V) mit linearer Struktur. Die Strukturen der Verbindungen (II) und (III) wurden durch chemische Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan und Dimethylsulfoxid (DMSO) bewiesen.

Der mittlere Polymerisationsgrad der linearen Olygomeren (IV) und (V) wurde an Hand des Chlorgehaltes der endständigen Gruppen bestimmt. Die cyclischen Verbindungen (I) — (III) sind in Aceton leicht löslich, während die linearen Olygomeren in $Et_3N.HCl$ eingeschlossen bleiben. Sie werden daraus mit DMF im Soxhlet extrahiert.

Für die von uns vorgeschlagenen cyclischen Strukturen brachten wir hemische Beweise. Aus diesem Grund haben wir die Hydrolyse der Verbindung (I) und die Reaktion mit $H^{37}Cl$ untersucht. Die Hydrolyse der Verbindung (I) in Aceton, mit berechneten Wassermengen, verläuft je nach dem Molverhältnis verschieden. Bei dem Molverhältnis 2 : 1 und bei 25° findet eine teilweise Hydrolyse mit der Spaltung der S—Si-Bindung statt



$$(I) + 2H_2O \longrightarrow (C_5H_5)_2Ti(SH)_2 + HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH \qquad (1)$$

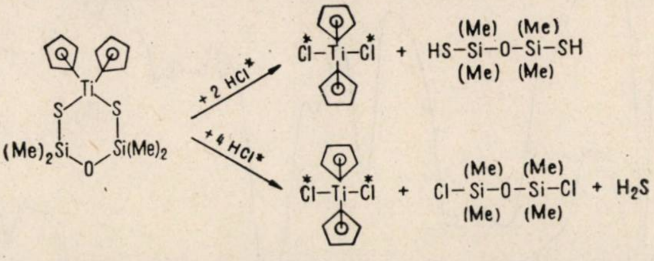
Bei dem Molverhältnis $H_2O$ : (I) 2 : 1 und bei 100° hydrolysiert diese Verbindung bis $TiS_2$

$$(I) + 2H_2O \longrightarrow TiS_2 + 2C_5H_6 + \text{Polysiloxane} \qquad (2)$$

Bei Wasserüberschuß und Erwärmung hydrolysiert die Verbindung (I) bis $TiO_2$

$$(I) + 4H_2O \longrightarrow TiO_2 + H_2S + 2C_5H_6 + \text{Polysiloxane} \qquad (3)$$

Merkwürdige Ergebnisse wurden bei der Reaktion der Verbindung (I) mit markiertem $H^{37}Cl$ erhalten. Radiochromatographische Untersuchungen dieser Reaktion führen zu Schema 2.



Bei einem Molverhältnis $HCl^{36}$ : (I) 2 : 1 erhielten wir auf dem Radiochromatogramm einen einzingen Fleck, denjenigen des Titanocens. Dieses zeigt, daß die zweite Substanz ein Siloxanhydrogensulfid sein müßte. Da das Spektrum dieses Produkts die charakteristischen Schwingungen der —SH Gruppe nicht enthält, jedoch die des —S—Si und —O—Si, nehmen wir an, daß sich ein Kondensationsprodukt des Siloxanhydrogensulfids bildet. Bei einem Molverhältnis $HCl^{36}$: (I) 4 : 1 enthält das Radiochromatogramm zwei dem Titanocen und $Cl-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-Cl$ entsprechende Flecke.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Reaktion mit HCl zuerst die — S — Ti-Bindung gespalten wurde, während die Hydrolyse mit der Spaltung der —S—Si-Bindung stattfindet.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen können nur schwer gedeutet werden, weil viele charakteristische Schwingungen der Cyclopentadienylgruppen und Methylgruppen sich überschneiden und Banden bilden. Die Schwingungen bei 480 $cm^{-1}$ und 590 $cm^{-1}$ können der S—Si-Bindung zugeschrieben werden. Die Schwingungen bei 610—730 $cm^{-1}$ und 1000—1150 $cm^{-1}$ treten in fast allen Siloxanen auf. Die Anwesenheit der Cyclopentadienylgruppe wird durch Schwingung 815—820 $cm^{-1}$ und 415 $cm^{-1}$ bewiesen (Abb. 1).

## EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden in Apparaten unter $N_2$-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel kamen stets in getrocknetem Zustand zur Verwendung.

$(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ wurde wie an anderer Stelle [3] beschrieben synthetisiert. Die Herstellung der Polydimethylsiloxanchloride erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von Zhdanow. [4]

a) *1,1-bis(Cyclopentadienyl)-3,3,5,5-tetramethyl-cyclo-1-titana-3,5-disila-2,6-dithia-4-Oxan*(I)

Es werden 1 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ in 100 ml Aceton gelöst, innerhalb 30 Min. zu 0,8 ml Tetramethyldisiloxan-1,3-dichlorid in 200 ml Aceton und 5 ml $Et_3N$ getropft, noch 2 Std. weitergerührt. Dann wurden 200 ml Lösungsmittel mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen und das Reaktionsgemisch durch eine G3-Fritte unter $N_2$ filtriert. Das Aceton aus dem Filtrat wurde

---

[4] A. A. Zhdanow, K. Andrjanow und A. A. Bogdanow, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **7**, 1261 (1961).

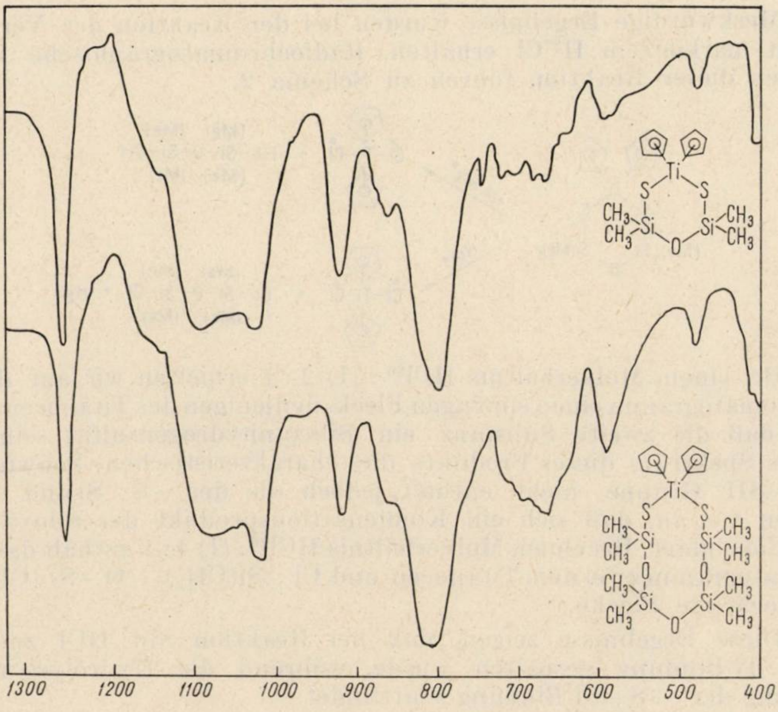


Abb. 1. — Die IR-Spektren der Verbindungen (I) und (III) in KBr.

im Vakuum abgezogen und schließlich wurden die verbliebenen orangefarbigen Kristalle 8 Std. an der Ölpumpe vollständig getrocknet. Ausbeute ; 85 %. Schmp. (Zers.) : 190—192°.

$C_{14}H_{22}Si_2OS_2Ti$

*ber.* : C 44,90 ; H 5,87 ; Si 14,99 ; S 17,13 ; Ti 12,80 %

*gef.* : C 44,11 ; H 5,64 ; Si 14,53 ; S 16,96 ; Ti 12,72 %

Mol. Gew. (in Dioxan) *gef.* : 366 ; *ber.* : 374,14

b) *1,1-bis(π-Cyclopentadienyl)-3,3,5,5,7,7-hexamethylcyclo-1-titana-3,5,7-trisila-2,8-dithia-4,6-dioxan* (II)

Wie unter a) beschrieben werden 1 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ zu 1,5 ml Hexamethyltrisiloxan-1,5-dichlorid in 200 ml Aceton und 2 ml $Et_3N$ getropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (200 ml) wird das hellrote Reaktionsprodukt über eine G3-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird analog a) abdestilliert und die verbliebenen orangefarbigen Kristalle werden 8 Std. im Vakuum getrocknet. Ausbeute 50 %. Schmp. (Zers.) 217—218°.

$C_{16}H_{28}Si_3TiO_2S_2$ (M 437,90)

*ber.* C 43,37 ; H 6,39 ; Si 19,16 ; Ti 8,66 ; S 14,60 % ;

*gef.* : C 42,61 ; H 5,86 ; Si 18,80 ; Ti 8,35 ; S 14,22 %

Mol. Gew. in D.M.S.O : 432,80

Der Niederschlag aus der Fritte wird weiter im Soxhlet unter $N_2$ mit DMF extrahiert. Der orangefarbene Extrakt wird langsam bei 70° im Vakuum abdestilliert. Es entsteht allmählich das Olygomere (IV), das wie üblich unter $N_2$ isoliert und 8 Std. an der Ölpumpe bei 50° getrocknet wird. Das orangefarbige Produkt (IV) ist wachsähnlich und sehr leicht hydrolysiert. Analyse : C/Ti :18,80 ; Si/Ti : 3,26 ; S/Ti : 2,14 ; Cl/Ti : 0,40 ;

c) *1,1-bis-(π-Cyclopentadienyl)-3,3,5,5,7,7,9,9-oktamethyl-1-titana-3,5,7,9-tetrasila-2,10-dithia-4,6,8-trioxan* (III)

Analog a) werden 1 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ in 100 ml Aceton zu 1,8 ml Oktamethyltrisiloxan-1,7-dichlorid in 200 ml Aceton und 2 ml $Et_3N$ getropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und nach Abfiltrieren über eine G3-Fritte werden der Niederschlag und das Filtrat wie unter b) beschrieben weiter verarbeitet. Die aus dem Filtrat isolierte Verbindung schmilzt bei 236–238° mit Zersetzung und die Analyse entspricht der Bruttoformel $C_{18}H_{34}Si_4O_3S_2Ti$ (III).

$C_{18}H_{34}Si_4O_3S_2Ti$ (M 511,9)
*ber.* : C 42,18 ; H 6,64 ; Si 21,87 ; S 12,50 ; Ti 7,40 % ;
*gef.* : C 41,80 ; H 6,24 ; Si 21,60 ; S 11,76 ; Ti 7,24 %
Mol. Gew. in DMSO ; 518,34.

Der Niederschlag aus der Fritte wird weiter im Soxhlet unter $N_2$ mit DMF extrahiert. Die Analyse des hellorangefarbigen aus dem Extrakt isolierten Produktes entspricht dem Olygomeren (V).

Analyse : C/Ti 17,45 ; Si/Ti 4,80 ; S/Ti 1,89 ; Cl/Ti 0,22 ;

d) *Die Hydrolyse von (I).* $(H_2O/(I) = 2)$

*1) Hydrolyse bei 25°.* Es werden 0,05 g (I) in 20 ml Aceton gelöst, mit 0,48 ml $H_2O$ in 10 ml Aceton behandelt. Nach 24 Std. wird über eine G3-Fritte abgesaugt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man $(HO\text{-}SiMe_2\text{-})_2O$. Schmp. 67–68°. Das Filtrat wird bis auf 10ml eingeengt, nochmals abfiltriert und schließlich unter Vakuum getrocknet. Man erhält $(C_5H_5)Ti(SH)_2$ mit Schmp. 148° und folgenden analytischen Ergebnissen : Ti 12,00 ; S 27,11 %.

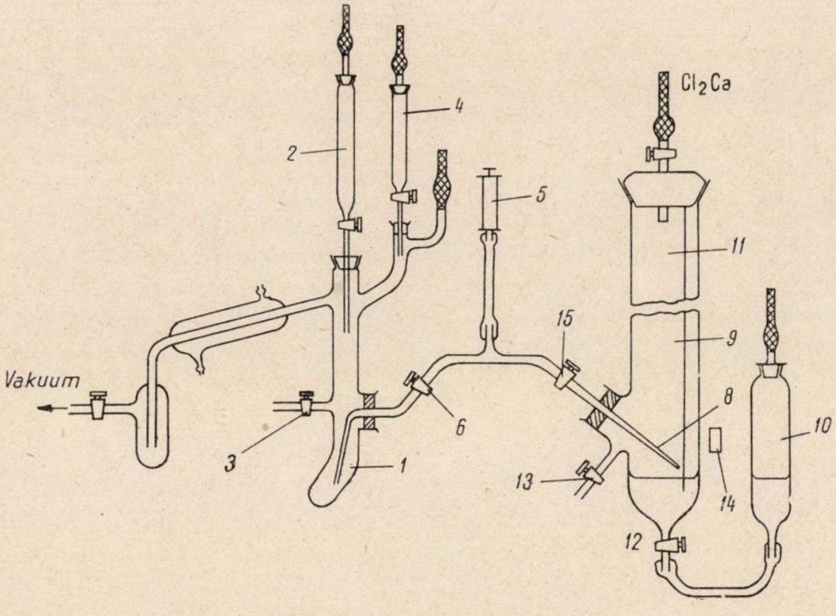


Abb. 2. — Die Anlage für die Reaktion mit $H^{36}Cl$.

2) *Hydrolyse bei 100°.* 0,48 ml $H_2O$ in 10 ml DMF werden zu 0,05 g (I) in 20 ml DMF hinzugefügt und 5 Std. auf 100° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und der Niederschlag wird weiter mit Benzol im Soxhlet extrahiert. Die Analyse des aus dem Extrakt isolierten Produkts entspricht derjenigen des Polysiloxans. Im Soxhlet bleibt $TiS_2$ (*gef.* Ti 37,11 ; S 62,36 % ; *ber.* Ti 37,25 ; S 62,74 %). Aus dem Filtrat wird bei 40—42° $C_5H_6$ ($n_D^{19,5}$ 1,4396) abdestilliert.

3) *Hydrolyse bei 100° und Wasserüberschuß.* Wie unter d-2) beschrieben werden 0,05 g (I) mit 0,96 ml $H_2O$ behandelt. Nach Abfiltrieren und Extrahieren des Niederschlags im Soxhlet wird $C_5H_6$ (aus dem Filtrat), $TiO_2$ (der Rückstand nach dem Extrahieren) und Polysiloxan (aus dem Extrakt ) erzielt. Während dem Erwärmen bildet sich $H_2S$.

### e) *Die Reaktionen mit $HCl^{36}$.*

Diese Reaktionen werden in der Vorrichtung aus Abbildung 2 durchgeführt. In den Kolben *1* werden 0,05 g Produkt (I) und 10 ml Aceton eingeführt. Aus der Bürette *2* wird eine acetonische $HCl^{36}$-Lösung hinzugefügt, während durch den Hahn *3* ein schwacher $N_2$-Strom eingeführt wird. Dann wird der $N_2$-Strom unterbrochen und nach 2 Std. das Lösungsmittel bei 70° abdestilliert. Nach Trocknen des Rückstandes bei 50° an der Ölpumpe werden 10 ml Aceton aus der Bürette *4* hinzugefügt. Mit der Spritze *5* werden 1—2 ml Lösung abgesaugt (gleichzeitig wird durch *3* $N_2$-Strom zugeführt) und nach Schließen des Hahnes *6* wird mit der Kapillare *8* ein Fleck auf das chromatographische Papier *9* gesetzt.

Mit Hilfe des Gefäßes *10* wird Aceton in das Chromatographie-Gefäß *11*, bis zur gewünschten Höhe hinzugefügt. Nach der Entwicklung des Chromatogramms wird das Lösungsmittel aus dem Chromatographie-Gefäß durch *12* entfernt. Dann wird durch *13* ein warmer $N_2$-Strom eingeführt. Das Chromatogramm wird mit Hilfe des Zählers *14* gelesen.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 963–970 (1968)

# MICROTHERMOANALYSE DE QUELQUES SYSTÈMES BINAIRES DE NITRODÉRIVÉS AROMATIQUES

MARIA IONESCU, MARCELLE FĂRCĂȘAN et J. PANEA

Université de Cluj, Chaire de Chimie organique, str. Arany János, 11

*Reçu le 3 avril 1967*

On a construit les diagrammes d'état pour six systèmes binaires de nitrodérivés aromatiques qui apparaissent aussi dans des synthèses industrielles. On a montré le caractère de système à l'eutectique simple pour cinq d'entre eux tout en donnant la composition de l'eutectique (fig. 1–5), et les points de fusion des eutectiques corrigés. On a interprété les variations de la composition de l'eutectique, en fonction de la différence entre les points de fusion (*F*) du composant au *F* inférieur du sytème et de l'eutectique (*E*) (tabl. 1), ainsi que de la nature des substituants (tabl. 2). L'un des systèmes forme une combinaison moléculaire (CM) (fig. 6), en rapport molaire 1 :1, dont la nature a été étudiée à l'aide des spectres en IR.

Dans nos recherches antérieures et à propos de la synthèse du *p*-nitranisole à partir du *p*-nitrochlorobenzène,[1,2] nous avons constaté que la réaction peut être bien observée à l'aide de la microthermoanalyse, appliquée au système formé par la substance initiale et la substance finale, les produits secondaires qui peuvent apparaître en petites quantités n'affectant pas la fraction analysée.

Partant de cette constatation, nous nous sommes proposé de déterminer les diagrammes d'état pour cinq systèmes binaires de nitrodérivés aromatiques, systèmes constitués tels qu'ils apparaissent dans des réactions employées comme des méthodes préparatoires. On a ainsi examiné trois systèmes formés de *p*-nitrochlorobenzène et de produits importants de substitution nucléophile (systèmes I–III), ainsi que deux autres formés de *p*-nitrophénol et de ses éthers méthyliques ou éthyliques (systèmes IV et V). Nous avons considéré aussi le système (VI) constitué par les deux éthers phénoliques mentionnés. Les systèmes examinés sont les suivants :

I. *p*-nitrochlorobenzène — *p*-nitranisole ;
II. *p*-nitrochlorobenzène — *p*-nitrophénétole ;
III. *p*-nitrochlorobenzène — *p*-nitrophénol ;
IV. *p*-nitrophénol — *p*-nitranisole ;
V. *p*-nitrophénol — *p*-nitrophénétole ;
VI. *p*-nitranisole — *p*-nitrophénétole.

---

[1] I. Tănăsescu et M. Ionescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **1**, 19 (1953).
[2] M. Ionescu et M. Fărcășan, *Studii și Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **4**, 69 (1956).

Les diagrammes d'état ont été déterminés par la microméthode des points d'amollissement et ceux de fusion[3] en employant un microscope Bœtius ; les points eutectiques et le caractère des systèmes ont été contrôlés et confirmés par la méthode des préparations de contact en film cristallin,[4] toujours par voie microscopique.

Nous mentionnons que le système II a été déjà étudié par Aoyama[5] qui, en échange, a observé les courbes de solidification, ce qui entraîne de petites différences dues à la surfusion ; le système III a été étudié par Grimm et ses collaborateurs[6] qui fournissent toutes les données requises pour la construction de la courbe. Nous avons tout de même répété ce système dans les mêmes conditions que celles que nous avons déjà étudiées en vue d'une discussion comparative des résultats. Les résultats obtenus sont identiques avec ceux indiqués auparavant.[6]

Il s'ensuit que les systèmes I, II, III, V et VI présentent des eutectiques simples, les diagrammes d'état étant ceux des figures ci-dessous, tandis que dans le système IV apparaît une combinaison moléculaire (CM) (fig. 1—6).

La possibilité d'avoir l'horizontale eutectique des points d'amollissement déterminés en parallèle avec ceux de fusion nous aide à établir les points de fusion des eutectiques.

Le système IV indique la formation d'une CM avec fusion congruente, avec une grande différence entre $E_1$ et $E_2$. Le diagramme d'état (fig. 6) comprend un maximum ($M$) entre deux eutectiques distancés tant pour le point de fusion, que pour la composition. Quoique le maximum soit assez aplati, les horizontales eutectiques nous permettent d'observer le saut de température correspondant à la CM et de déterminer le rapport molaire 1 : 1 dans lequel se forme la CM. Celle-ci est assez difficilement soluble dans le *p*-nitranisole, chose indiquée par le rapprochement entre $E_1$ et $A_{100\%}$.

L'apparition de la CM ainsi que le point de fusion ont été facilement observés et confirmés à l'aide de la méthode de contact étant donné qu'on observe : la formation des cristaux de structure différente de la CM d'après l'enregistrement de $E_1$, ainsi que l'agrandissement des cristaux suivi par $E_2$ et puis le point de fusion de la CM.

En ce qui concerne la composition de l'eutectique ($E$) on peut observer des déplacements en fonction de plusieurs facteurs.

En tenant compte de la différence entre les points de fusion ($F$) des composants purs de chaque système ($\Delta F$), $E$ est situé plus vers le milieu du diagramme quand les $F$ sont plus proches (VI). Dans ce cas le $F_E$ aussi est plus bas. A mesure que $\Delta F$ croît, $E$ se déplace vers des compositions qui comprennent des concentrations plus grandes de composant

---

[3] H. Rheinboldt et M. Kircheisen, *J. prakt. Chem.*, [2], **113**, 348 (1926).

[4] L. Kofler et A. Kofler, « Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische », Verlag Chemie, Weinheim, 1954, p. 151.

[5] S. Aoyama et C. Tashino, *J. Pharm. Soc. Japan*, **52**, 161 (1932) ; *Chem. Zentr.*, **1933**, I, 1431.

[6] J. Timmermans, « The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions », vol. 2, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, p. 970.

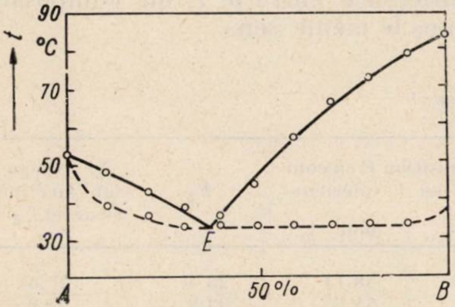


Fig. 1. — Diagramme de fusion du système *p*-nitroanisole — *p*-nitrochlorobenzène.

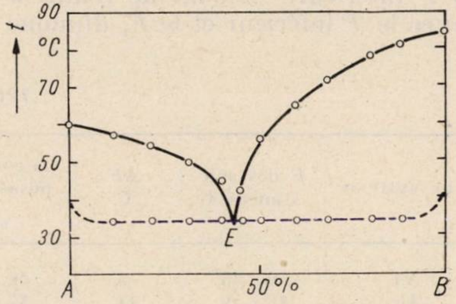


Fig. 2. — Diagramme de fusion du système *p*-nitrophénétole — *p*-nitrochlorobenzène.

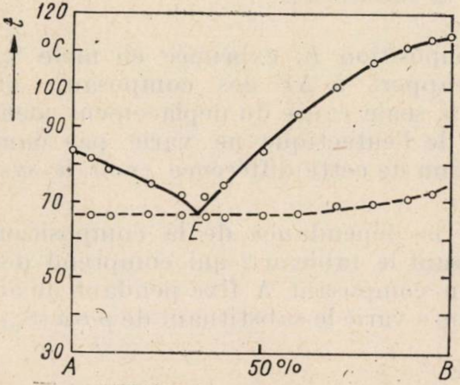


Fig. 3. — Diagramme de fusion du système *p*-nitrochlorobenzène — *p*-nitrophénol.

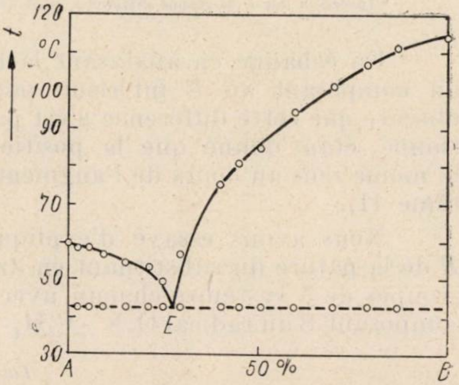


Fig. 4. — Diagramme de fusion du système *p*-nitrophénétole — *p*-nitrophénol.

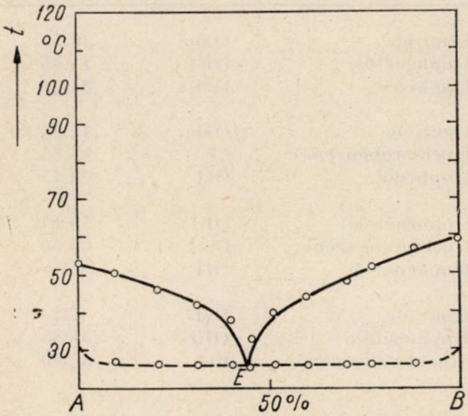


Fig. 5. — Diagramme de fusion du système *p*-nitroanisole — *p*-nitrophénétole.

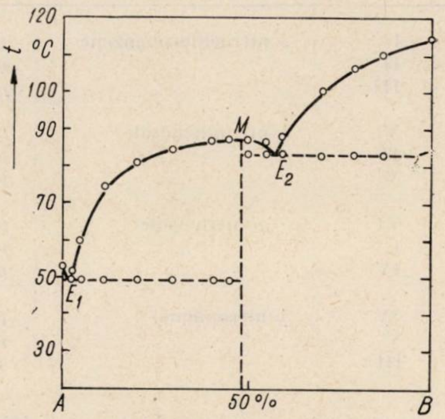


Fig. 6. — Diagramme de fusion du système *p*-nitroanisole — *p*-nitrophénol.

à *F* inférieur.[4] En même temps la différence entre le *F* du composant avec le *F* inférieur et le $F_E$ diminue dans le même sens.

*Tableau 1*

| Le système | *F* des substances °C | $\Delta F$ °C | La composition *E* en composants au *F* inférieur | | $F_E$ | $\Delta F$ composant au *F* inférieur et $F_E$ °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | mole % | | |
| VI | 59 ; 53 | 6 | 56,0 | 58,14 | 25,4 | 27,6 |
| II | 83 ; 59 | 24 | 57,0 | 55,55 | 33,8 | 25,2 |
| I | 83 ; 53 | 30 | 62,8 | 63,50 | 33,6 | 19,4 |
| III | 114 ; 83 | 31 | 67,0 | 64,20 | 66,8 | 16,2 |
| V | 114 ; 59 | 55 | 72,0 | 68,15 | 42,6 | 16,4* |

* Inversion due à la grande différence entre les *F* des composants purs.

En échange en analysant la composition *E*, exprimée en mole %, du composant au *F* inférieur, par rapport à $\Delta F$ des composants, on observe que cette différence n'est pas la seule cause du déplacement mentionné, étant donné que la position de l'eutectique ne varie pas dans le même sens au cours de l'augmentation de cette différence (voir le système II).

Nous avons essayé d'expliquer la dépendance de la composition *E* de la nature du substituant en dressant le tableau 2 qui comprend des groupes de 3 systèmes chacun avec un composant A fixe pendant qu'au composant B au radical $O_2N-C_6H_4-$ on a varié le substituant de *para* ($S_B$).

*Tableau 2*

| Le système | Composant A | Composant B | $S_B$ | La composition *E* mole % A |
|---|---|---|---|---|
| I | *p*-nitrochlorobenzène | *p*-nitranisole | OMe | 36,50 |
| II | ,, | *p*-nitrophénétole | OEt | 44,45 |
| III | ,, | *p*-nitrophénol | OH | 64,20 |
| VI | *p*-nitrophénétole | *p*-nitranisole | OMe | 41,86 |
| II | ,, | *p*-nitrochlorobenzène | Cl | 55,55 |
| V | ,, | *p*-nitrophénol | OH | 68,15 |
| VI | *p*-nitranisole | *p*-nitrophénétole | OEt | 58,14 |
| I | ,, | *p*-nitrochlorobenzène | Cl | 63,50 |
| IV | ,, | *p*-nitrophénol | OH | CM |
| IV | *p*-nitrophénol | *p*-nitranisole | OMe | CM |
| V | ,, | *p*-nitrophénétole | OEt | 31,85 |
| III | ,, | *p*-nitrochlorobenzène | Cl | 35,80 |

On observe que la composition *E* exprimée en mole %, teneur en A, varie en fonction de $S_B$ et croît suivant l'ordre

$$\text{OMe} < \text{OEt} < \text{Cl} < \text{OH}$$

L'ordre du déplacement de la position de l'eutectique selon la nature du substituant correspond à la variation de leurs moments dipolaires[7]

$$\begin{array}{ccccccc} \mathrm{OMe} & < & \mathrm{OEt} & < & \mathrm{Cl} & < & \mathrm{OH} \\ 1{,}25 & & 1{,}30^{*} & & 1{,}58 & & 1{,}6 \end{array}$$

Pour les trois premiers substituants on peut faire une corrélation de la position de l'eutectique avec $\Sigma\sigma$-Hammett, obtenus par l'addition des valeurs $\sigma$-Hammett des substituants du noyau aromatique du partenaire variable[9] : *p*-nitranisole 0,510 < *p*-nitrophénétole 0,528 < *p*-nitrochlorobenzène 1,005.

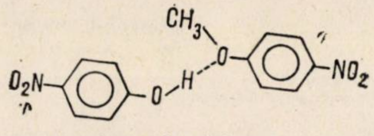
Le déplacement de la position *E* est déterminé donc aussi par la nature du substituant, chose remarquée de même en d'autres classes de substances.[10]

Pour le *p*-nitrophénol $\Sigma\sigma$-Hammett est seulement 0,421, donc la variation est inverse. D'ailleurs, le *p*-nitrophénol, parmi les substances examinées par nous, est le seul composé capable d'être donneur d'hydrogène pour former des liaisons d'hydrogène intermoléculaires et, il a aussi la possibilité de s'associer à soi-même , ce qui peut être la cause de cette inversion. L'eutectique se mettant en évidence pendant la fusion du mélange solide ou pendant le refroidissement des substances du mélange fondu, donc pendant que le réseau cristallin se défait ou se refait, des phénomènes liés à ces processus, y compris l'association intermoléculaire, interviendront.

Donc, en plus du $\Delta F$ des deux composants, la composition de l'eutectique dépend de la nature des substituants et le déplacement observé est le résultat des effets de ces deux facteurs pouvant agir dans le même sens ou en un sens contraire (tabl. 1).

Pour élucider la nature de la CM (système IV) nous avons enregistré son spectre en IR que nous avons ensuite analysé en le comparant aux spectres des composants. On observe que le spectre en IR de la CM n'est pas simplement additionnel, mais, d'un côté, il y a le déplacement de certaines bandes, à la suite des interactions de la CM, et d'un autre côté, la bande large un maximum plat de 3327 $\mathrm{cm}^{-1}$ du *p*-nitrophénol[11] est substituée par une bande beaucoup plus étroite, au pic à 3370 $\mathrm{cm}^{-1}$ (fig. 7).

Nous considérons que cela est dû à la vibration d'allongement de la liaison O—H... coïntéressée dans une liaison d'hydrogène avec l'oxygène du groupe $-\mathrm{O}-\mathrm{CH}_3$ dans la combinaison moléculaire :



---

* Valeur appréciée étant donné que le phénétole a un dipôle moment plus grand que celui de l'anisole.[8]

[7] C. P. Smyth. » Dielectric Behaviour and Structure », Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1955, p. 253.

[8] L. G. Groves et S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1782.

[9] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

[10] A. L. Bernoulli et A. Sarasin, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 511 (1930).

[11] Y. Ginetti, *Naturwiss.*, **41**, 333 (1954) ; *Chem. Abstr.*, **49**, 8702 (1955).

Cette liaison pourrait être établie aussi entre le groupe —O—H phénolique et le groupe $-NO_2$ du *p*-nitranisole. Mais dans ce cas le *p*-nitrophénétole dont le groupe nitro ne diffère pas perceptiblement, quant à la nature, de celui du *p*-nitranisole ($\nu$ allongement $NO_2$— asym. 1498, respectivement 1500 $cm^{-1}$) devrait lui aussi former avec le *p*-nitrophénol la liaison d'hydrogène donnée par le *p*-nitranisole. Le spectre du mélange équimoléculaire de *p*-nitrophénol et de *p*-nitrophénétole, tel quel ou après une fusion et un refroidissement brusque préalables, est une superposition additive des spectres des deux composants, ce qui infirme la formation d'une liaison d'hydrogène. Le fait que dans le *p*-nitranisole le groupe méthoxyl peut fonctionner comme accepteur de proton, à la différence du groupe étoxyle du *p*-nitrophénétole, nous avons pu nous l'expliquer en examinant les modèles moléculaires construits de calottes Courtauld. Dans le *p*-nitrophénétole il y a des empêchements stériques qui se manifestent à propos de la disponibilité de la paire d'électrons de l'oxygène éthérique pour former la liaison d'hydrogène.

De même, dans le spectre en IR de la CM la bande de 1422 $cm^{-1}$ du *p*-nitranisole, attribuée dans le cas de l'anisole à une vibration $\delta_{S'}$ $OCH_3$,[12] n'apparaît pas, ce qui peut être la conséquence de l'empêchement de cette vibration dans les conditions de la CM.

*Tableau*

La méthode des mélanges

| Le système | La composition (P. mol.) $F$ °C | | | | $F_E$ °C |
|---|---|---|---|---|---|
| | A | | B | | |
| I | *p*-nitranisole<br>(153,06) | 53 | *p*-nitrochlorobenzène<br>(157,5) | 83 | 33,6 |
| II | *p*-nitrophénétole<br>(167,08) | 59 | *p*-nitrochlorobenzène<br>(157,5) | 83 | 33,8 |
| III | *p*-nitrochlorobenzène<br>(157,5) | 83 | *p*-nitrophénol<br>(139) | 114 | 66,8 |
| IV | *p*-nitranisole<br>(153,06) | 53 | *p*-nitrophénol<br>(139) | 114 | 49,0<br>83*,0 |
| V | *p*-nitrophénétole<br>(167,08) | 59 | *p*-nitrophénol<br>(139) | 114 | 42,6 |
| VI | *p*-nitranisole<br>(153,06) | 53 | *p*-nitrophénétole<br>(167,08) | 59 | 25,4 |

* À partir du diagramme de fusion on a déterminé le $F$ de la combinaison moléculaire $F_{CM}=87$°C, correspondant à une concentration molaire de *p*-nitranisole de 49,4% (~ 1 : 1).

Nous considérons donc que la force motrice de la formation de la CM c'est la liaison d'hydrogène intermoléculaire qui s'établit entre le groupement O—H du *p*-nitrophénol et le groupement $O-CH_3$ du *p*-nitranisole.

---

[12] M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M. L. Josien, *J. Chim. phys.*, **60**, 1047 (1963).

En vue d'une application pratique de cette étude nous prendrons le système I. Pour déterminer la composition d'un mélange résulté pendant la sythèse du *p*-nitranisole,[1,2] il suffit d'observer les points d'amollissement et de fusion de deux échantillons, l'un de mélange et l'autre avec un peu de *p*-nitrochlorobenzène pur, pour savoir sur quelle portion de la courbe l'on est (fig. 1). Le deuxième échantillon est nécessaire seulement dans le cas des mélanges qui fondent à moins de 53°. Cette méthode microthermoanalytique pourrait être utilisée dans l'industrie au contrôle du processus de fabrication, ainsi que pour apprécier le degré de pureté du *p*-nitranisole.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les substances pures utilisées ont été obtenues soit du marché, soit synthétisées d'après des méthodes connues. Ainsi nous avons travaillé avec des produits originaux : du *p*-nitrochlorobenzène *F* 83° et du *p*-nitrophénol *F* 114°. Le *p*-nitranisol *F* 53° et le *p*-nitrophénétole *F* 59° ont été obtenus par l'alcoylation du *p*-nitrophénol. [1]

*3*

| | | | Méthode | |
|---|---|---|---|---|
| | | | prépar. | contact. |
| Composition *E* | | | $F_E$ °C | $F_{CM}$ °C |
| % g A | % g B | % Mol A | | |
| 62,8 | 37,2 | 63,50 | 33,5 | — |
| 57,0 | 43,0 | 55,55 | 34,0 | — |
| 67,0 | 33,0 | 64,20 | 65,0 | — |
| 98,0 | 2,0 | 97,80 | 48,8 | 86* |
| 42,4 | 57,6 | 40,00 | 82,0 | |
| 72,0 | 28,0 | 68,15 | 42,8 | — |
| 56,0 | 44,0 | 58,14 | 25,3 | — |

Les mélanges en quantités de quelques grammes (le rapport pris en %) ont été faits d'échantillons posés sur la balance analytique, fondus après lentement, pour les rendre homogènes, traités après solidification dans le mortier et conservés dans l'exsiccateur.

Les diagrammes d'état ont été construits en vertu des points d'amollissement et de fusion corrigés, lus à un microscope Bœtius selon la méthode de Rheinboldt-Kircheisen. [3] Les courbes ont été tracées en examinant environ 10 échantillons de mélanges. Les préparés de contact selon Kofler[4] ont été observés toujours au microscope Bœtius.

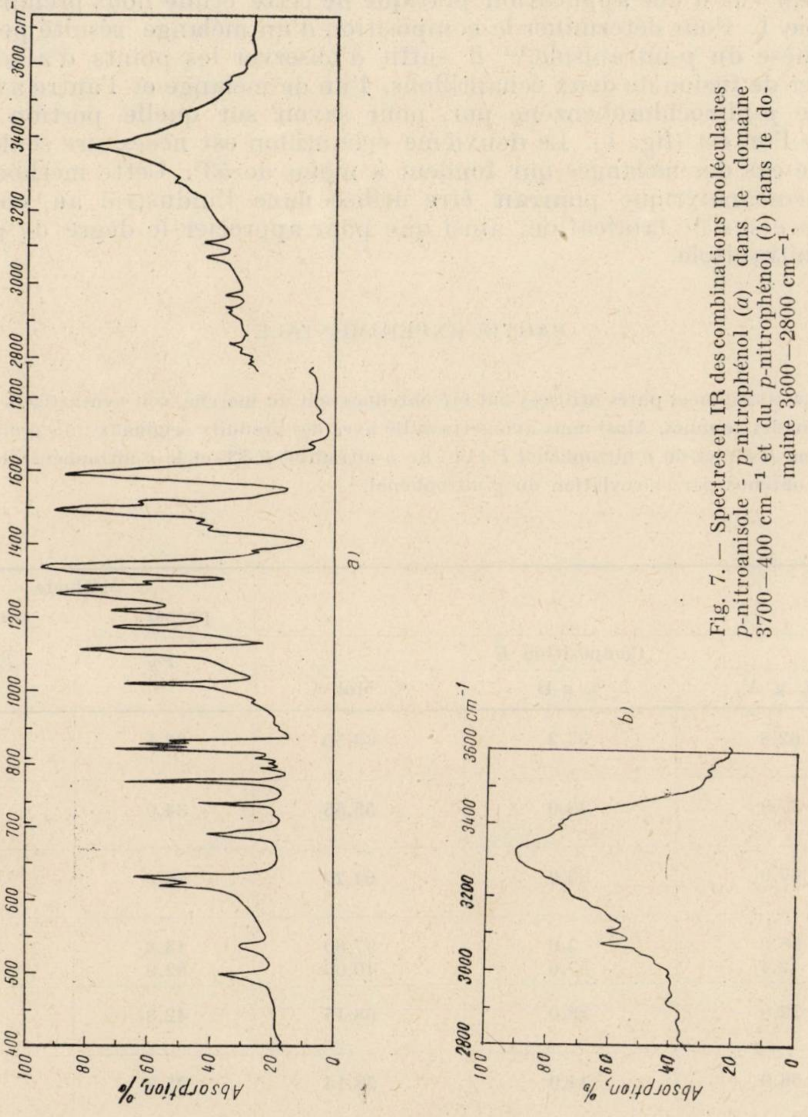


Fig. 7. — Spectres en IR des combinations moléculaires *p*-nitroanisole - *p*-nitrophénol (*a*) dans le domaine 3700—400 cm$^{-1}$ et du *p*-nitrophénol (*b*) dans le domaine 3600—2800 cm$^{-1}$.

En vertu des résultats moyens des données expérimentales nous avons donné dans le tableau 3 les caractéristiques des systèmes étudiés.

Les spectres en IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à double faisceau modèle UR-10 (Zeiss-Jena). Les substances ont été pastillées avec du KBr en concentration de 1 mg subst./300 mg KBr.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 971–976 (1968)

# REDUCTIVE DEHALOGENATION OF POLYHALOGENO-PHENOTHIAZINES

C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and T. PANEA
Institute of Chemistry, Cluj Branch of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Cluj, str. Donath 59—65

*Received October 16, 1967*

The action of zinc in glacial acetic acid upon polyhalogeno-phenothiazines is investigated. The obtained results support the view that in reductive dehalogenations the metals act as nucleophilic agents.

Investigations carried out in our laboratory pointed out that in polyhalogeno-phenothiazines the halogen atoms may be replaced by hydrogen under the action of zinc in glacial acetic acid. Applied for the first time to 1,3,7,9,-tetrabromo-phenothiazine (I),[1] the reaction was then extended to other halogeno-derivatives of the phenothiazine series. The present paper aims at giving a systematical survey of the data so far accumulated including several already published observations[1,2] (see Table 1) and to draw some general conclusions.

It has been shown in a previous paper[1] that on reduction* of I, 3,7-dibromo-phenothiazine (II) is obtained. This demonstrates that the halogen atoms from position 1 and 9 are easier substituted than the ones from 3 and 7. 3,7—Dibromo-phenothiazine (II) is also obtained as the final product when the reduction of 1,2,3,7,8,9,-hexabromo-phenothiazine (III) is carried out under the same conditions; but if the reduction is stopped at an earlier stage, I can be identified among the reaction products. One may conclude that the bromine atoms from positions 2 and 8 are removed first from the molecule of III. Attempts to perform a stepwise reduction of 1,2,3,4,6,7,8,9,-octabromo-phenothiazine (IV) led, even at reaction times not surpassing two minutes, to a mixture in which the presence of I and II may be pointed out. This is an indication that under the given conditions it is practically no possible to distinguish between the reactivity of the positions 2,8 and 4,6. Therefore, the behaviour of 1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro-phenothiazine (V) on reduction was investigated under similar conditions. In this case, 1,2,3,7,8,9,-hexachloro-phenothiazine (VI) was identified as a product of the reaction. This observation may serve as a basis for working up of a preparative route to VI, substance which

---

* The term "reduction" is used throughout this paper to designate the reaction of polyhalogeno-phenothiazines with zinc in glacial acetic acid.

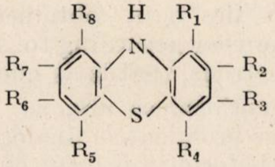
[1] C. Bodea and M. Răileanu, *Zhur. obshchei Khim.*, **30**, 1131 (1960).

[2] C. Bodea, V. Fărcăşan and I. Oprean, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, 173 (1963).

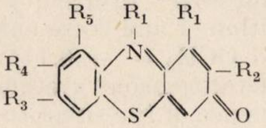
*Table 1*

**The action of zinc in glacial acetic acid upon some halogenated phenothiazines**

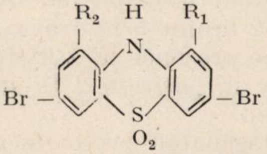
| Starting compound | Reaction time | Isolated or identified reaction product |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine (I) | 5 minutes | — |
| | 2 hours | — |
| | 5 hours | 3,7-dibromo-phenothiazine (II), 64 %[1] |
| 1,2,3,7,8,9-hexa-bromo-phenothiazine (III) | 5 minutes | 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine (I) |
| | 2 hours | as above |
| | 5 hours | 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine (I) and 3,7-dibromo-phenothiazine (II) |
| | 9 hours | 3,7-dibromo-phenothiazine (II) |
| 1,2,3,4,6,7,8,9-octabromo-phenothiazine (IV) | 2 minutes | 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine (I) and 3,7-dibromo-phenothiazine (II) |
| 1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro-phenothiazine (V) | 3 minutes | 1,2,3,7,8,9-hexachloro-phenothiazine (VI) |
| 2-chloro-phenothiazine (VII) | 5 hours | — |
| | 10 hours | — |
| 1,3,7,9-tetrachloro-phenothiazine (VIII) | 5 hours | — |
| 1,7,9-tribromo-3-chloro-phenothiazine (IX) | 5 hours | 3-chloro-7-bromo-phenothiazine (XII)[2] |
| 1,9-dibromo-3,7-dichloro-phenothiazine (X) | 5 hours | 3,7-dichloro-phenothiazine (XIII) |
| 1,9-dibromo-3-methoxy-7-chloro-phenothiazine (XI) | 5 hours | 3-methoxy-7-chloro-phenothiazine (XIV) |
| 1,2,7,8,9-pentabromo-3-chloro-phenothiazine (XV) | 5 hours | 3-chloro-7-bromo-phenothiazine (XII)[2] |
| 1,2,7,9-tetrabromo-3*H*-phenothiazine-3-one (XVI) | 15 minutes | 1,2,7,9-tetrabromo-3-hydroxy-phenothiazine (XVII) |
| 2-bromo-3*H*-phenothiazine-3-one (XVIII) | 5 minutes | 2-bromo-3-hydroxy-phenothiazine (XIX) |
| 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine-5,5-dioxide (XX) | 3 hours | 3,7-dibromo-phenothiazine-5,5-dioxide (XXII), 71 %[1] |
| 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine-5-oxide (XXI) | 4 hours | 3,7-dibromo-phenothiazine (II), 66 %[1] |



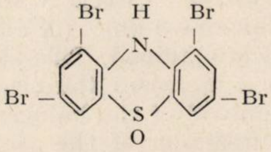
I : $R_1 = R_3 = R_6 = R_8 = Br$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$
II : $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = H$ ; $R_3 = R_6 = Br$
III : $R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = R_7 = R_8 = Br$ ; $R_4 = R_5 = H$
IV : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = Br$
V : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = Cl$
VI : $R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = R_7 = R_8 = Cl$ ; $R_4 = R_5 = H$
VII : $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$ ; $R_2 = Cl$
VIII : $R_1 = R_3 = R_6 = R_8 = Cl$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$
IX : $R_1 = R_6 = R_8 = Br$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$ ; $R_3 = Cl$
X : $R_1 = R_8 = Br$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$ ; $R_3 = R_6 = Cl$
XI : $R_1 = R_8 = Br$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$ ; $R_3 = OCH_3$ ; $R_6 = Cl$
XII : $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = H$ ; $R_3 = Br$ ; $R_6 = Cl$
XIII : $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = H$ ; $R_3 = R_6 = Cl$
XIV : $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = H$ : $R_3 = OCH_3$ ; $R_6 = Cl$
XV : $R_1 = R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = Br$ ; $R_4 = R_5 = H$ ; $R_6 = Cl$
XVII : $R_1 = R_2 = R_6 = R_8 = Br$ ; $R_3 = OH$ ; $R_4 = R_5 = R_7 = H$
XIX : $R_1 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$ ; $R_2 = Br$ : $R_3 = OH$
XXIV : $R_1 = R_8 = Br$ ; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = H$ ; $R_3 = OH$, $R_6 = Cl$



XVI : $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = Br$ ; $R_4 = H$
XVIII : $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$ ; $R_2 = Br$
XXIII : $R_1 = R_5 = Br$ ; $R_2 = R_4 = H$ ; $R_3 = Cl$
XXV : $R_1 = R_3 = R_5 = Br$ ; $R_2 = R_4 = H$
XXVI : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = Cl$



XX : $R_1 = R_2 = Br$
XXII : $R_1 = R_2 = H$



XXI

could not be obtained until now as a pure compound by other methods[3]. Work is in progress in this direction and the results will be published in a subsequent paper.

Summarizing the above, one may conclude that the facility with which the halogen atoms from the molecule of polyhalogeno-phenothiazines are replaced by hydrogen under the action of zinc in glacial acetic acid is decreasing in the following order :

Position $4{,}6 > 2{,}8 > 1{,}9 > 3{,}7$.

This sequence represents, however, exactly the reverse of the order observed when the halogen atoms enter the molecule *via* the usual halogenation reaction. So the data obtained by us on reductive dehalogenations support the view according to which the metals act in the reduction as a source of electrons, that is as nucleophilic agents. [4]

---

[3] E. Rupprecht, Dissertation Univ. München, 1955.

The chlorinated phenothiazines are, as expected, more resistant against reduction than their brominated analogues. Indeed, 2-chloro-phenothiazine (VII) is not dehalogenated even on prolonging the reduction time up to ten hours. Neither 1,3,7,9-tetrachloro-phenothiazine (VIII) was dehalogenated although it was to be expected that the electron withdrawing effect of the chlorine atom ($\sigma_m = 0.373$)[5] would favour the reaction (a nucleophilic attack in 1 and 9).

Besides the already mentioned substances (I, III, IV, V, VII and VIII) which contain exclusively chlorine, respectively bromine atoms in the molecule, a series of variously substituted halogeno-phenothiazines and some of their oxidation products were subjected to reduction.

Thus, starting with 1,7,9-tribromo-3-chloro-phenothiazine (IX)[2], 1,9-dibromo-3,7-dichloro-phenothiziane (X), and 1,9-dibromo-3-methoxy-7-chloro-phenothiazine (XI), we obtained 3-bromo-7-chloro-phenothiazine (XII)[2], 3,7-dichloro-phenothiazine (XIII), and 3-methoxy-7-chloro-phenothiazine (XIV), respectively. Substance XII may also be prepared on reduction of 1,2,3,8,9-pentabromo-7-chloro-phenothiazine (XV)[2]. Since in I, IX, X and XI the electronic effects exerted by the substituents from positions 3 and 7 upon the positions 1 and 9 are not sensibly different ($\sigma_m$ :Br $= + 0.391$ ; Cl $= +0.373$ and $OCH_3 = + 0.115$) ,[5] and because the reductions are carried out in a heterogeneous system, no quantitative determinations concerning the influence of the substituents from 3 and 7 upon the debromination reaction could be performed.

Acting with zinc in glacial acetic acid upon 1,2,7,9-tetra-bromo-3*H*-phenothiazine-3-one (XVI), under the same conditions which led in the case of III to dehalogenation in position 2 and 8, only the reduction of the quinone-iminic system takes place, yielding 1,2,7,9-tetrabromo-3-hydroxy-phenothiazine (XVII). A similar behaviour is displayed by 2-bromo-3*H*-phenothiazine-3-one (XVIII), when 2-bromo-3-hydroyx-phenothiazine (XIX) is obtained. This shows that the presence of a hydroxy-group in position 3 increases the electron density in position 2 to such extent that the removal of the halogen is prevented.

A comparison of the yields in dehalogenated products and of the reaction times in the case of I and its 5,5-dioxide (XX),[1] as shown in table 1, clearly points out that the reduction is favoured by the important electron withdrawing effect of the $SO_2$ group as expected for a reaction supposed to consist of a nucleophylic attack. The effect of the SO group in 1,3,7,9,-tetrabromo-phenothiazine-5-oxide (XXI) is less important; this is due, at least partly, to the fact that the conversion of the 5-oxide into the corresponding phenothiazine I, is a process which proceeds concomitantly with the reduction, but sensibly faster, so that the main object of the dehalogenation is I instead of XXI.

---

[4] F. KLAGES, "Lehruch der Organischen Chemie", Vol. 2, ed. Walter de Gruyter et Co., Berlin, 1954 p. 318.

[5] D. H. MCDANIEL and H. C. BROWN, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

The conclusions which are drawn from the above presented material may also be useful for the investigations concerning other nucleophilic substitutions in the series of halogenated phenothiazines.

## EXPERIMENTAL

### A. *Preparation of the starting matters and newly obtained compounds*

The following substances have been prepared using literature data : I,[1] III,[6] IV,[6] V,[6] VII,[7] VIII,[8] X,[3] XVI,[9] XVIII.[10]

*1,9-Dibromo-7-chloro-3H-phenothiazine-3-one* (*XXIII*). A boiling suspension of 2 g 1,9-dibromo-3,7-dichloro-phenothiazine (X),[3] in 250 ml 100% glacial acetic acid was treated with 6 g finely powdered potassium dichromate added in a single portion. Boiling was continued for further 10 minutes, then the mixture was pourred into 500 ml water, the precipitate filtered off and then dried to yield 1.7 g of the crude reaction product. After drying, recrystallization is performed from 35 ml toluene. A chromatography on column ($Al_2O_3$ activity I) is required to separate from a secondary product (assumed to be a dibromo-dichloro-3H-phenothiazine-3-one).

The main product is 1,9-dibromo-7-chloro-3H-phenothiazine-3-one, m.p. = 230°.
Anal. $C_{12}H_4Br_2ClNOS$ *Calcd.* : N, 3.45 ;

*Found* : N, 3.47%

*1.9-Dibromo-3-hydroxy-7-chloro-phenothiazine (XXIV)*

A solution of 1 g XXIII in a mixture of 50 ml acetone and 5 ml glacial acetic acid was heated on a steam-bath for 1 hour, under addition of zinc dust. When the solution became colourless, it was hot filtrated and the acetone removed by distillation. On cooling the hydroxy-derivative XXIV separated in pure state, as silver needles m.p. 210—211° (0.77 g). Recrystallization from glacial acetic acid did not modify the melting point.
Anal. $C_{12}H_6Br_2ClNOS$ *Calcd.* : N, 3.45 ;

*Found* : N, 3.41%

*1,9-Dibromo-3-methoxy-7-chloro-phenothiazine* (*XI*). To a solution of 2 g XXIV in a mixture of 20 ml dioxane and 4 ml 10% sodium hydroxide, 1.4 ml methyl sulfate was added gradually. The mixture was allowed to stand for 20—30 minutes at room temperature under intermittent shaking. The precipitate was filtered, washed with diluted sodium hydroxide, water, diluted hydrochloric acid, again with water and finally with ethanole. The yield was 1.7 g. After recrystallization from glacial acetic acid, white-cream needles, m.p. 186°. Traces of impurities which do not affect the melting point, may be removed by chromatography on alumina (activity I) using toluene as eluent.
Anal. $C_{13}H_8Br_2ClNOS$ *Calcd.* : N, 3.31 ;

*Found* : N, 3.35%

*3-Methoxy-7-chloro-phenothiazine* (*XIV*). The substance was prepared by treating XI with zinc in glacial acetic acid (see below the general procedure for reductions). The reduction time was

---

[6] C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 113 (1964).
[7] P. K. Kadaba and S. P. Massie, *J. Org. Chem.*, **24**, 986 (1959).
[8] O. Unger and K. A. Hoffmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **29**, 1364 (1896).
[9] C. Bodea and M. Terdic (In the press.)
[10] C. Bodea and M. Terdic (In the press.)

10 hours. After recrystallization from aqueous acetic acid, m.p. 196° identical with the one given in the literature [11] for the same product obtained in another way.

Anal. $C_{13}H_{10}ClNOS$ *Calcd.* : N, 5.30 ;
*Found* : N, 5.20 %

B. *The general procedure*

1. *Reduction.* To a boiling suspension of 1 part halogeno-phenothiazine in 100 part-glacial acetic acid, 2 parts of zinc dust were gradually added within the fixed interval of time, then hot filtered and the solution pourred into water. The reaction products separated as precipitates. The halogene, removed as anions, may be identified in the usual way in the solution, after filtering of the reaction products.

2. *Identification of the reaction products.* The main way of identification of the reaction products was their isolation as pure substances. When this was not possible, the products were identified by thin-layer chromatography on Silicagel G using toluene as an eluent. The chromatograms of the colourless substances were subjected to the action of bromine vapours, when coloured spots appeared. The substances II and XIII may be directly identified, whilst I,VI, XVII and XIX required to be converted into the corresponding 3*H*-phenothiazine-3-ones, that is XXV, XXVI, XVI and XVIII respectively. The oxidations to 3*H*-phenothiazine-3-ones were carried out treating a boiling suspension (or solution) of 0.1 g reaction product in 10 ml glacial acetic acid with 0.15 g finely powdered potassium dichromate. Boiling was continued for further 1—2 minutes, then the solutions were pourred into water, when the 3*H*-phenothiazine-3-ones precipitated.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

---

[11] E. A. Nodiff and M. Hausman, *J. Org. Chem.*, **29**, 2453 (1964).

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, — ; FF 69, — ; DM 56, — .
Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.**, Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; ALLEMAGNE FÉDÉRALE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 OKT 16

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), I$^{er}$ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II$^{e}$ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III$^{e}$ vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, **Phytochimie**), IV$^{e}$ vol.

P. SPACU et collab., **Compuşii intermetalici** (Composés intermétalliques).

I. P. „Informaţia" – c. 5363

43426

**Lei 12**

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 8
Août 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

13, 977–1106 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, P^r G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, Roumanie

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 13, N° 8 Août 1968

Page

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR, Electromigration dans les nitrates monovalents fondus. Les ions d'argent et de thallium . . . . . . . . . . . 979–984

V. E. SAHINI, TH. PIRTEA and AL. BUTUCELEA, The visible absorption spectrum of uranyl nitrate hexahydrate . . . . . . . . . . . . . . . . 985–990

S. STERNBERG et I. GALASIU, L'électrode halogène — charbon dans les électrolytes fondus. V. L'électrode chlore—charbon activé . . . . . . . . . 991–995

ANA TERLECKI, CL. NICOLAU, AL. CRISTEA, EM. ANGELESCU and I. V. NICOLESCU, Electron paramagnetic resonance investigations of electron transfer at catalytic surfaces. Donor and acceptor properties of aluminas 997–1001

GERDA COMȘA, On the Hall tension changes in thin metallic films during chemisorption . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1003–1010

ST. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU, I. GANOVICI and LUCIA GANOVICI, Evidence of the miscibility gap in the aluminium-indium system by viscosity and density measurements . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1011–1018

C. GHIȚĂ, Light scattering in carbon disulphide-alcohols systems . . . . . . . 1019–1025 ✓

RALUCA RIPAN and CLEOPATRA CALU, Contribution to the chemistry of the metatungstic acid . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1027–1034 ✓

C. MIREL, D. LUPU, ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI et C. LITEANU, Sur les vanadates. XV. La susceptibilité magnétique des composés $Na_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5 \ (0<x\leqslant 1)$ . . . . . . . . . . . . . . . 1035–1041

S. TĂTARU, Précipitation par cémentation de l'or en solutions acides . . . . . 1043–1049 ✓

MARIA ȘERBAN et E. POPPER, Etude photocolorimétrique de la réaction d'entre le $Pd^{II}$ et le chlorhydrate de 4-amino-benzoyldiéthylaminoéthanol (procaïne, novocaïne) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1051–1054 ✓

N. MUREȘAN, MARGARETA BOROȘ, VASILICA MUREȘAN and MARIA PLENICEANU, Spectrophotometric study of some binary systems. I. Spectrophotometric study of the binary system Pd(II)-1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid. Spectrophotometric determination of Pd(II) with 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid . . . . . . . . . . . . . . . . 1055–1059

FL. POPESCU, Phosphorus containing organic polymers. I. Phosphorylation of the styrene-divinylbenzene copolymer . . . . . . . . . . . . . . . . 1061–1068 ✓

Rev. Roumaine Chim.

**13**, 977–1106 (1968), Bucarest

Page

LEONA STOICESCU-CRIVETZ et MARIA BRUMĂ, Poly-1,3,4-oxadiazoles. IV. Polyamides et polyurées contenant des cycles 1,3,4-oxadiazoles . . . 1069—1073

MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, I. G. DINULESCU, ADINA JUVARA and C. D. NENITZESCU, Investigations in the cyclobutane series. XVII. Addition of halogens to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene . . . . 1075—1084

MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, I. G. DINULESCU, I. POGANY and C. D. NENITZESCU, Investigations in the cyclobutane series. XVIII. Elimination of hydrogen halides from stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1085—1095

MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, MARINA RENŢEA, I. G. DINULESCU and C. D. NENITZESCU, Investigations in the cyclobutane series. XIX. Halogen eliminations from 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes 1097—1105

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 979–984 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# ÉLECTROMIGRATION DANS LES NITRATES MONOVALENTS FONDUS

## LES IONS D'ARGENT ET DE THALLIUM

I.G. MURGULESCU et D. TOPOR

Centre de Chimie physique, Bucarest, 31, str. Galaţi

*Reçu le 9 mars 1968*

On a examiné le comportement des nitrates d'argent et de thallium (I) à la migration électrique dans plusieurs nitrates alcalins fondus. La mobilité des cations alcalins a été déterminée en étudiant les paires formées par le nitrate alcalin et le nitrate de thallium. La mobilité de l'ion $Ag^+$ est déterminée non seulement par les mobilités relatives des cations mais aussi par les propriétés des nitrates fondus telles que le volume libre et les dimensions des ions.

On connaît plusieurs études sur le transport électrique dans les systèmes constitués par le nitrate d'argent et les nitrates alcalins à l'état fondu. Le système $(Ag—Na)\ NO_3$ a été étudié par Aziz et Wetmore,[1] ainsi que par Duke et Laity,[2] qui ont déterminé les nombres de transport des ions en fonction de la concentration, aux températures de 300 à 350°. Les auteurs mentionnés considèrent que $t_{NO_3^-} =$ const. et trouvent que $t_+$ pour les cations sont proportionnels aux fractions molaires. Les mobilités des deux cations sont donc indépendantes de la composition du mélange ($u_+ = t_+ / X$, où $t_+$ est le nombre de transport du cation et $X$ sa fraction molaire), ce qui prouve l'absence de modifications structurales dans ces nitrates fondus, ainsi que leur dissociation totale en ions. Laity et Moynihan[3] confirment les conclusions de ces études. Les déterminations du nombre de transport de l'ion $Ag^+$ dans le nitrate d'argent pur[4-8] sont concordantes, ayant une valeur entre 0,72 et 0,76, également confirmée par une étude de Bloom et James[9] sur le nombre de transport de l'anion : $t_{NO_3^-} = 0{,}25$.

---

[1] P. M. Aziz et F. E. Wetmore, *Canad. J. Chem.*, **30**, 779 (1952).
[2] F. R. Duke et R. W. Laity, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 299 (1957).
[3] R. W. Laity et C. T. Moynihan, *J. Phys. Chem.*, **67**, 723 (1963).
[4] R. W. Laity et F. R. Duke, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 97 (1958).
[5] F. R. Duke et B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 548 (1958).
[6] I. G. Murgulescu et L. Marta, *Studii şi Cercetări Chim.* Acad. **8**, 375 (1960).
[7] P. Duby et H. H. Kellog, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1181 (1964).
[8] P. Duby et H. H. Kellog, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1755 (1964).
[9] H. Bloom et D. W. James, *J. Phys. Chem.*, **63**, 757 (1959).

Le système (Ag—K) $NO_3$ a été étudié par Duke et Owens[10]. Ils lui ont trouvé un comportement similaire à celui du système (Ag—Na)$NO_3$, tout en remarquant que la mobilité de l'ion $Ag^+$ est supérieure à celle de l'ion K (la variation du $t_{K^+}$ présente un écart de la linéarité).

Le système (Ag—Rb) $NO_3$ n'a pas encore été étudié.

Le système (Ag—Cs)$NO_3$ a été étudié par Berlin et ses collaborateurs[11] à la température de 240°, et ils ont remarqué une variation des nombres de transport de l'$Ag^+$ et du $Cs^+$ avec la composition du mélange (0 à 50% moles de $CsNO_3$) et, par conséquent, une variation correspondante des mobilités, qui semblent s'égaliser pour le mélange équimoléculaire. La variation de la mobilité avec la composition est soutenue par Ketelaar et ses collaborateurs,[12] et confirmée en même temps par des observations analogues faites sur d'autres systèmes de nitrates fondus.[13]

En outre, dans les études sur la conductivité électrique des systèmes (Ag—Rb, K, Cs), $NO_3$,[14,15] on a remarqué des écarts négatifs de l'additivité des isothermes respectives, et par suite des écarts positifs des énergies d'activation du transport électrique (le comportement du système (Ag—Na)$NO_3$ est idéal). Un tel comportement est également caractéristique des mélanges binaires de nitrates alcalins[16,17] (surtout aux cas où les rayons ioniques des cations sont bien différents), ainsi que des mélanges (Tl—Na, K, Cs),$NO_3$, de sorte que l'on peut dire que le transport électrique est entravé dans les mélanges par rapport aux sels purs.

Les études sur le transport électrique dans les systèmes formés par le nitrate de thallium avec les nitrates alcalins sont moins nombreuses.

Le système $TlNO_3—NaNO_3$ a été étudié à 316° par Wagner et Forcheri,[11,18] qui ont observé une variation de la mobilité de l'ion thallium de $3{,}65.10^{-4}$ à $3{,}95.10^{-4}$ $cm^2s^{-1}$ lorsque les fractions molaires du $NaNO_3$ varient de 0,0 à 1,0. La conductivité électrique d'excès présente des valeurs négatives dans le cas des systèmes formés par le $TlNO_3$ avec les nitrates alcalins,[18,19] à l'exception du mélange (Tl—Rb)$NO_3$ qui a un comportement idéal.

Dans le présent travail, nous avons examiné le comportement des nitrates d'argent et de thallium à la migration électrique dans plusieurs nitrates alcalins fondus. Les conductivités électriques et les nombres de transport de ces nitrates diffèrent beaucoup entre eux :

pour l'$AgNO_3$ à 300° $\Lambda = 45{,}7$, $t_+ = 0{,}75$, $u_+ = 3{,}55.10^{-4}$ $cm^2\ s^{-1}$
à 450° $\Lambda = 76{,}8$, $t_+$ $u_+ = 6{,}0\ .10^{-4}$ ,,
pour le $TlNO_3$ à 300° $\Lambda = 34{,}3$, $t_+ = 0{,}31$, $u_+ = 1{,}1\ .10^{-4}$ ,,
à 450° $\Lambda = 60{,}3$, $u_+ = 1{,}9\ .10^{-4}$ ,,

---

[10] F. R. Duke et B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 476 (1958).

[11] A. Berlin, S. Forcheri, B. Langevin et V. Wagner, EUR-2954. e (1966).

[12] J. A. A. Ketelaar et A. D. de Klerk, 13e Congrès CITCE, Rome, 1962. (d'après le travail de A. Berlin et ses collaborateurs.[13]).

[13] A. Berlin, F. Menès, S. Forcheri et C. Monfrini, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2505 (1963).

[14] M. Bizouard, Thèse, Université Aix-Marseille, 1961.

[15] H. C. Cowe et J. H. Axon, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 242 (1956).

[16] M. Bizouard, P. Cerisier et J. Barthélémy, *Compt. rend.*, **260**, 6559 (1965).

[17] B. de Nooijer et J. A. A. Ketelaar, *Rec. Trav. Chim.*, **83**, 573 (1964).

[18] V. Wagner et S. Forcheri, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 891 et 1171 (1967).

[19] S. Brillant, *Compt. rend.*, **263**, 1261 (1966).

(les valeurs pour 450° ont été calculées au moyen des tableaux de Janz et ses collaborateurs[20]). Ces valeurs montrent que l'ion $Ag^+$ est un des plus rapides, tandis que l'ion $Tl^+$ est un des plus lents.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La détermination des mobilités électriques des ions a été faite par la méthode employée dans les travaux antérieurs.[21]

Cette méthode est fondée sur l'application, aux systèmes des sels fondus, de la méthode utilisée pour la première fois par Whetam[22] et ensuite par Masson[23] pour mesurer les vitesses absolues des ions dans les solutions binaires d'électrolytes avec un ion commun. Masson a déterminé la mobilité des ions en appliquant un champ électrique constant aux extrémités d'une colonne d'électrolyte contenue dans un tube placé horizontalement et qui réalisait la liaison entre les compartiments de la cellule. Le gradient de potentiel a pu être considéré comme uniforme tout au long du tube grâce aux conductivités presque identiques des électrolytes employés. Plus tard cette méthode a été modifiée par McInnes et Longsworth[24] pour déterminer les nombres de transport des solutions aqueuses et elle est connue comme « la méthode de la surface de séparation mobile ». Klemm et ses collaborateurs[25] ont adapté cette méthode aux systèmes des sels fondus en vue de séparer les isotopes stables par la migration électrique à contre-courant.[26]

Pour ce type d'expérience, la surface de séparation mobile se déplacera, tout comme dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes, à la vitesse de l'ion le plus rapide présent dans le mélange $A^-C_1^+ + A^-C_2^+$. Cette situation sera réalisée seulement si l'on satisfait aux conditions suivantes, déduites des considérations sur le type de cellule employée, ainsi que des lois fondamentales de la migration des ions dans un champ électrique

$$- u_{C_1}^{+} > u_{C_2}^{+}$$

— connaître les variations de volume dues aux processus d'électrodes.

— pouvoir observer la surface de séparation durant toute l'expérience.

— que la contribution de la diffusion soit négligeable.

— qu'il n'y ait pas de variation de la concentration d'un côté et de l'autre de la surface de séparation. En réalité, bien qu'il y ait des variations de concentration, la surface de séparation reste nette.[27,28]

Pour avoir les mobilités à partir des données fournies par la méthode de la surface de séparation mobile ($t_+$, $dl/dt$ et $dE/dt$ — ou $dl/dt$ est la vitesse de déplacement de la surface de séparation et $dE/dt$ est le gradient de potentiel) on peut suivre deux voies indépendantes :

a) en utilisant $t_{i^+}$ et les conductivités équivalentes par la relation

$$u_{i^+} = t_{i^+} \Lambda / F \tag{1}$$

---

[20] G. J. Janz, F. W. Dampier et K. P. Lorenz, « Molten Salts », N.B.S., 1966.

[21] I. G. Murgulescu et D. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 815 (1964) ; **12**, 1279 (1966).

[22] W. C. D. Whetam, *Z. phys. Chem.*, **11**, 220 (1893).

[23] O. Masson, *Z. phys. Chem.*, **29**, 501 (1899).

[24] D. A. McInnes et L. G. Longsworth, *Chem. Rev.*, **11**, 171 (1932).

[25] A. Klemm, H. Hinterberger et Ph. Hoernes, *Z. Naturforsch.*, **2a**, 245 (1947).

[26] U. E. Monse, *Z. Naturforsch.*, **12 a**, 526 (1957) ; F. R. Duke et J. P. Cock, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1593 (1958).

[27] A. Klemm, « Molten Salt Chemistry », Ed. M. Blander, Interscience Publ., New York, 1964, chap. « Transport Properties of Molten Salts ». p. 549.

[28] A. Klemm et U. E. Monse, *Z. Naturforsch.*, **21a**, 319 (1957).

où l'indice $i$ se réfère au cation du nitrate monovalent ;

b) directement, de la vitesse linéaire de déplacement de la surface de séparation, selon une simple relation

$$u_{i^+} = (\mathrm{d}l_i/\mathrm{d}t)/(\mathrm{d}E/\mathrm{d}l_i) \qquad (2)$$

où $\mathrm{d}E/\mathrm{d}l_i$ est le gradient de potentiel dans la zone voisine du mouvement de l'ion $i$.

En utilisant les cellules déjà décrites,[21] quelques-unes des conditions mentionnées peuvent être éliminées et d'autres facilement réalisées.

On peut choisir des paires de nitrates monovalents fondus dont les mobilités de cations soient très différentes pour que la mobilité de l'ion le plus rapide puisse être mesurée, si la direction du courant électrique correspond au cas où l'ion le plus rapide précède le plus lent. De pareilles paires peuvent être trouvées en considérant que dans la série des nitrates monovalents la mobilité des cations est inversement proportionnelle à leur masse et à leur dimension.

Dans le présent travail, la mobilité des cations alcalins peut donc être déterminée en étudiant les paires formées par le nitrate alcalin et le nitrate de thallium.

Plusieurs résultats expérimentaux,[29] et surtout ceux de Chemla et de ses collaborateurs,[30] sur les mobilités relatives pour les paires des nitrates fondus, ont démontré l'existence de la variation des mobilités cationiques avec la concentration, ainsi que la tendance à l'égalisation, et même à l'inversion de leur signe. Nous avons effectué, en outre, des expériences où l'ion le plus lent précède le plus rapide dans leur déplacement dans un champ électrique. Dans ces essais, le nitrate d'argent a été placé dans le compartiment anodique ; l'ion $Ag^+$ était donc obligé de se déplacer vers la cathode ayant devant lui les ions moins mobiles des métaux alcalins à travers les nitrates fondus respectifs.

Dans toutes ces expériences, il est nécessaire d'avoir une surface de séparation bien nette, dont le déplacement permette à obtenir les mobilités électriques suivant la relation (2). La réalisation expérimentale d'une telle surface de séparation n'est cependant pas possible avec des cellules à tube horizontal, à cause de leur teneur en poudre de $SiO_2$ qui produit une zone de migration à la place de cette surface. La migration de cette zone a lieu à une vitesse constante, ce qui résulte de la valeur pratiquement constante du rapport $\Delta l/\Delta t$ pour un même gradient de potentiel. Un phénomène similaire a été observé dans le cas de solutions aqueuses[24] où l'on a étudié le déplacement d'une zone de migration délibérément créée en mélangeant les ions par l'inversion du champ électrique. La vitesse de déplacement de la zone est déterminée, dans le cas où l'ion rapide précède l'ion lent, par la mobilité de l'ion rapide. Menès[31] a observé une situation analogue pour les paires de bromures des métaux alcalino-terreux, dont l'explication doit tenir compte des mobilités relatives des cations (ici, l'ion le plus rapide est le cation le plus lourd de la paire). L'éventuel mélange ayant lieu dans la zone de migration a un caractère analogue aux variations nécessaires de la concentration des solutions indicatrices formées par l'ion le moins mobile comme dans la méthode de la surface mobile pour les solutions d'électrolytes.[24] Lorsque le mélange a lieu dans la zone de migration et l'ion lent précède l'ion rapide la situation est différente. On a constaté expérimentalement que la zone de migration se déplace, en général, à une vitesse proportionnelle à la mobilité du cation lent. Un exemple est fourni par les paires $(Ag-Na)NO_3$ et $(Ag-Cs)NO_3$ pour lesquelles on remarque une mobilité des deux cations de cette paire similaire (voir tabl. 2). Nous avons déjà remarqué[21] l'existence d'une relation entre les valeurs de la mobilité et le volume libre lors de la fusion des nitrates fondus : un groupement plus étroit des mobilités des ions « étrangers » autour de la mobilité de l'ion du milieu formé par les nitrates dont l'accroissement du volume à la fusion est important. Les nitrates de potassium et de rubidium présentent une très petite variation du volume lors de leur fusion et ici on a une dispersion plus large des valeurs de la mobilité des cations « étrangers ». Ainsi, le déplacement de la zone de migration sera déterminé non seulement par les mobilités relatives des cations, mais aussi par les propriétés des nitrates fondus qui agissent en général sur les phénomènes de transport électrique, tels que le volume libre et les dimensions des ions.

---

[29] R. E. Honig, Thèse, Université d'Amsterdam, 1964.

[30] F. Lantelme et M. Chemla, *J. Chim. phys.*, **60**, 250 (1963) ; *Bull. Soc. chim. France*, 2200 (1963) ; F. Lantelme, Thèse, Université de Paris, 1965.

[31] F. Menès, *J. Chim. phys.*, **63**, 983 (1966).

Le type de la cellule à tube horizontal ne demande pas la connaissance des variations de volume engendrées par les processus d'électrode, puisque les résultats ne sont pas influencés par des processus ayant lieu en dehors du tube horizontal.

Nous avons trouvé que la contribution de la diffusion a été toujours négligeable, ce qui a été déduit d'après les résultats des déterminations typiques mais sans que le courant électrique traverse la cellule.

Dans toutes les déterminations le tube horizontal a été rempli de nitrates alcalins fondus, tandis que, dans le compartiment anodique, nous avons ajouté un mélange de nitrate d'argent (ou de thallium) avec du nitrate alcalin qui remplit le tube horizontal (mélanges équimoléculaires).

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs des mobilités pour les paires formées par le nitrate de thallium avec les nitrates alcalins, à 450°, sont données au tableau 1. Pour les paires formées avec le nitrate de sodium et avec le nitrate de potassium les valeurs de la mobilité de l'ion $Tl^+$ correspondent aux valeurs de la mobilité des cations alcalins respectifs, en accord avec les résultats fournis par d'autres auteurs.[29,32] Toutefois, la valeur trouvée pour la migration dans le nitrate de rubidium est un peu supérieure à la valeur attendue. La valeur trouvée par Honig[29] pour la mobilité de l'ion $Rb^+$ dans son nitrate est de $2{,}32.10^{-4}$ $cm^2$ $s^{-1}$, de sorte que la valeur que nous avons trouvée est intermédiare entre celle-ci et la valeur calculée. La valeur trouvée pour la migration dans le nitrate de cæsium est en accord satisfaisant avec la mobilité de l'ion $Cs^+$ dans le nitrate de cæsium.

*Tableau 1*

**Mobilités des cations dans les systèmes (Tl-Na, K, Rb, Cs) $NO_3$**

| Ion qui se déplace | Nitrate fondu dans lequel se déplace $Tl^+$ | Mobilité du $Tl^+$ $cm^2s^{-1}.10^4$ | |
|---|---|---|---|
| | | Nos valeurs | Selon d'autres auteurs |
| $Tl^+$ | $NaNO_3$ | 4,73 | 4,99[29] |
| | $KNO_3$ | 3,20 | 3,10[29] |
| | $RbNO_3$ | 2,02 | 2,32[29] |
| | $CsNO_3$ | 1,95 | 2,00[29]<br>1,63[31] |

La mobilité de l'ion $Ag^+$ dans les nitrates alcalins ne suit pas, en général, les régularités observées pour la mobilité des ions alcalins dans les nitrates fondus.[21] Le tableau 2 comprend les valeurs déterminées à

---

[32] J. C. Th. Kwak, Thèse, Université d'Amsterdam, 1967.

*Tableau 2*

**Mobilité de l'ion $Ag^+$ dans les nitrates alcalins**

| Ion qui se déplace | Nitrate fondu dans lequel se déplace $Ag^+$ | Mobilité de l'$Ag^+$ $cm^2s^{-1}.10^4$ |
|---|---|---|
| $Ag^+$ | $NaNO_3$ | 3,68 |
| | $KNO_3$ | 3,73 |
| | $RbNO_3$ | 3,34 |
| | $CsNO_3$ | 1,72 |

450°. Ainsi, la valeur déterminée est située seulement pour la migration dans le nitrate de sodium à la limite du groupement trouvé pour la mobilité des autres cations alcalins, qui est entre 3,28 et $3{,}94.10^{-4}$ $cm^2\,s^{-1}$. Le groupement des mobilités dans le nitrate de cæsium fondu se trouve entre 1,12 et $1{,}43.10^{-4} cm^2\,s^{-1}$ et par conséquent, la valeur obtenue pour l'ion $Ag^+$ dépasse la limite supérieure. Ici on voit donc l'influence de la grande mobilité de l'$Ag^+$, qui reste toujours à une valeur élevée. Les valeurs relativement élevées de la mobilité de l'ion $Ag^+$ dans les nitrates de K et Rb peuvent être expliquées par la prépondérance des interactions cation — anion qui ont ici un caractère déterminatif.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 985–990 (1968)

# THE VISIBLE ABSORPTION SPECTRUM OF URANYL NITRATE HEXAHYDRATE

V.E. SAHINI, | TH. PIRTEA | and AL. BUTUCELEA

Institute of Physical Chemistry, Bucharest 9
Str. Dumbrava Roşie 23

*Received March 5, 1968*

The vibrational structure of the 350–485 mμ absorption band of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 5 aliphatic alcohols, at room temperature and in rigid glasses, is investigated. The frequencies of the $\nu_1$ vibration are measured and the interatomic distances U–O in the $^3\Pi_u$ excited states are calculated.

The uranyl ion formed the object of many spectral investigations, being one of the most extensively studied molecules. Neverthless, its structure is not yet fully established, the arguments being distributed between a linear form and a bent one. The simultaneous appearance in the infrared and Raman spectra of all three normal vibrations of $UO_2^{2+}$ would plead for a bent form. This fact might be explained, however, by the intervention either of the crystal field, or of the asymmetric field of complexant ions – both determining, at least in particular circumstances, a lack of symmetry center.[1] At present, the linear form of the uranyl ion is well supported by roentgenographic,[2] and also by spectroscopic data relied on intensity measurements in the infrared and Raman spectra.[3]

McGlynn and Smith,[4] considering the lone $UO_2^{2+}$ ion as belonging to $D_{\infty h}$ point group, have calculated the molecular orbitals and interpreted some electronic properties of this ion.

The main point of the present paper is to verify experimentally some of the inferences of this work.[4] For this purpose, we have looked for the vibrational structure of the 3 distinct regions (conventionally labelled I, II and III) which compose the 350–485 mμ absorption band, as well as for the modifications induced by solvent and temperature changes in the position of the 11 found vibrational maxima and in the energetic intervals between them.

---

[1] A. V. Babaeva, V. P. Markov, O. N. Evstaf'eva, and I. V. Tsapkina, *Fiz. Probl. Spektroskopii*, Izd. Akad. Nauk SSSR, **1960**, 417 (published 1962); T. H. Sidall, and C. A. Prohaska, *Nature*, **202**, 1088 (1964).

[2] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **17**, 783, 788 (1954); D. Hall, A. D. Rae, and T. N. Waters, *Acta Cryst.*, **19**, 389 (1965).

[3] A. N. Sevchenko, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R, Otdel fiz. Nauk*, **15**, 624, 643 (1951); J. Sutton, *Nature*, **169**, 235 (1952).

[4] S. P. McGlynn, and J. K. Smith, *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 164 (1961).

## EXPERIMENTAL

Uranyl nitrate hexahydrate *p.a.* (Chemapol) and five alcohols in the aliphatic series (ethanol, *n*- and *i*-propanol, *n*- and *i*-butanol, *p.a.*) were used. The spectra were obtained with a PGS-2 (Zeiss) plane grating spectrograph, in the 1st order (resolution 7 Å/mm), slit width 25μ, on Agfa-Gevaert plates of fine granulation (type 23D56). For obtaining the room temperature spectra, as well as those in rigid glasses, a liquid nitrogen cooled cell[5] was used. For recording the spectrum in the specified range, a concentration of 0.2*N* for each solution and a path length of 8 mm were considered suitable. The continuous background was supplied by a 50 W incandescence lamp. The density of the plates was automatically recorded with the Zeiss Mod. II Microphotometer, to which a $G_1B_1$ (Zeiss) recorder was adapted. The spectra were realized with fresh solutions, although significant modifications were not observed for older ones.[6]

## RESULTS AND DISCUSSION

In table 1 are presented the values at which the vibration band maxima of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ are located, at room temperature and in rigid glasses, and also the differences between the successive maxima.

*Table 1*

**Force constants and U–O interatomic distances in the $^3\Pi_u$ excited states of the $UO_2^{2+}$ ion**

| State | Force constant, $k_{U-O}$ ($10^5$ dyn·cm$^{-1}$) | | U–O bond length (Å) | |
|---|---|---|---|---|
| | liquid solution | rigid solution | liquid solution | rigid solution |
| $^3\Pi_{u0}$ | 4.968 | 5.513 | 1.80 | 1.78 |
| $^3\Pi_{u1}$ | 4.643<br>4.205$^a$ | 5.237<br>5.102$^a$ | 1.82<br>1.84$^a$ | 1.79<br>1.80$^a$ |
| $^3\Pi_{u2}$ | 5.305<br>4.579$^a$ | 3.287<br>4.144$^a$ | 1.79<br>1.82$^a$ | 1.89<br>1.84$^a$ |

[a] Neglecting the $\nu_8-\nu_7$, $\nu_9-\nu_8$ and $\nu_{10}-\nu_9$ intervals.

The quoted values mean the average between 3–8 measured values; some of them are determined with a low precision (40–60 cm$^{-1}$), due to the localization error, but, on an average, the error does not exceed 20–25 cm$^{-1}$, comparable with that reported in many similar works. Some particular maxima, as are those labelled 8 and 9*, are not so well defined, especially in rigid glass, and for this reason some values reported for the position of the maxima and for the energy differences have a rather relative character.

---

* The observed vibrational maxima were numbered 1 to 11, beginning with the maximum located at longer wavelengths, in order to preserve a convention established in several works.[4,6]

[5] A. Butucelea, *Rev. Chim.* (*Bucharest*) (to be published).

[6] J. T. Bell, and R. E. Biggers, *J. Mol. Spectroscopy*, **18**, 247 (1965); **22**, 262 (1967).

Intensity measurements were not performed, but the general shape of the spectra confirms qualitatively the remark mentioned in many papers concerned with various uranyl compounds, according to which the region II, containing the maxima 4 to 9, is, relatively, more intense.

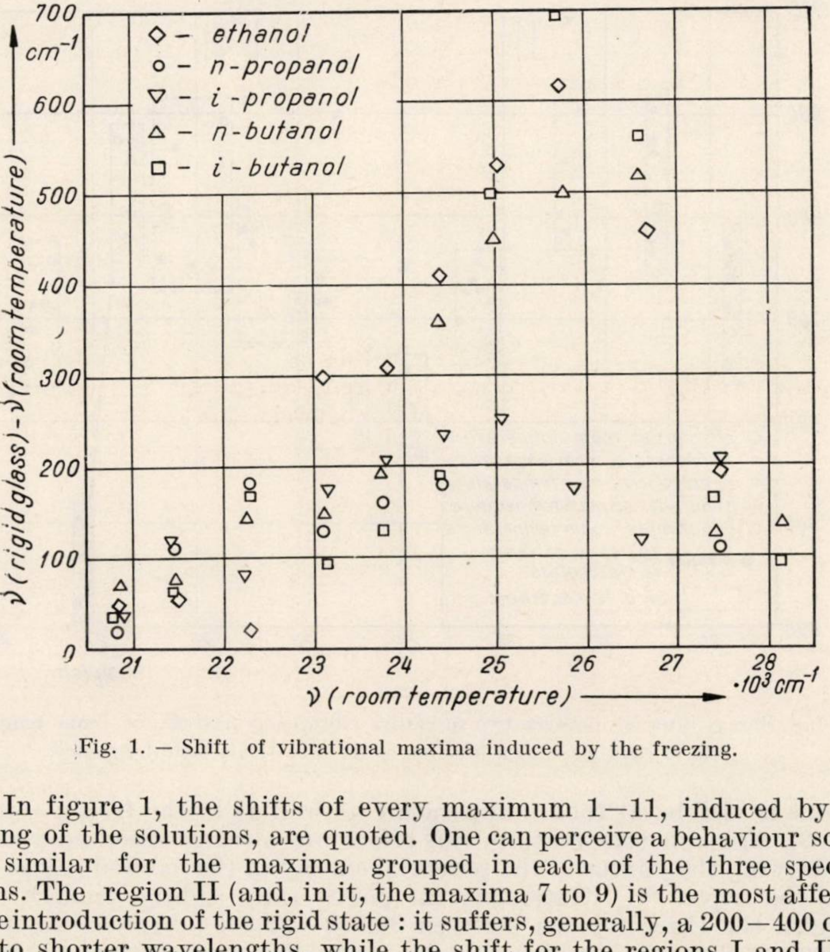


Fig. 1. — Shift of vibrational maxima induced by the freezing.

In figure 1, the shifts of every maximum 1—11, induced by the freezing of the solutions, are quoted. One can perceive a behaviour somehow similar for the maxima grouped in each of the three spectral regions. The region II (and, in it, the maxima 7 to 9) is the most affected by the introduction of the rigid state : it suffers, generally, a 200—400 $\mathrm{cm}^{-1}$ shift to shorter wavelengths, while the shift for the regions I and III is of the order of 80—100 $\mathrm{cm}^{-1}$ and, respectively, 150—200 $\mathrm{cm}^{-1}$, in the same sense. In all the solvents, the maximum 1 is not, practically, shifted at all.

Both these facts support the hypothesis[4] according to which the transition causing the appearance of the region II is perturbed by another singlet state as are the transitions causing the appearance of the regions I and III. This different behaviour of the region II under the influence of various external factors was often noticed.[7] Nevertheless, no regularity on passing from a solvent to another, in the studied series, was observed.

---

[7] L. V. VOLOD'KO, and D. S. UMREIKO, *Vesti Akad. Navuk Belorusk. SSR, ser. fiz.-mat. navuk*, **1965**, 83; Y. J. ISRAELI, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 196; *etc.*

The energy intervals between the successive vibration maxima, at room temperature and in rigid glass, were tabulated. Although a particular regularity within each region I, II or III – e.g., in the sense of a convergence – cannot be observed, a net distinction between these regions is visible, at room temperature as well as in the frozen state (Figure 2). At room temperature, this effect was already observed and used[8] for drawing the curves of the potential energy in the excited states which form the triplet ${}^3\Pi_u$. Generally, the points rally tightly enough to distinguish the three regions between 20,700–22,800; 22,800–25,600 and 25,600–28,200 cm$^{-1}$, which attests the triplet composition of the first electronic excited state. This fact supports the assignment $T\,({}^3\Pi_u) \leftarrow S\,({}^1\Sigma_g^+)$ which was given[4] to the 350–485 m$\mu$ absorption band, the regions I, II and III being the 3 components of the triplet, although certain data[9] seem to reject this assignment.

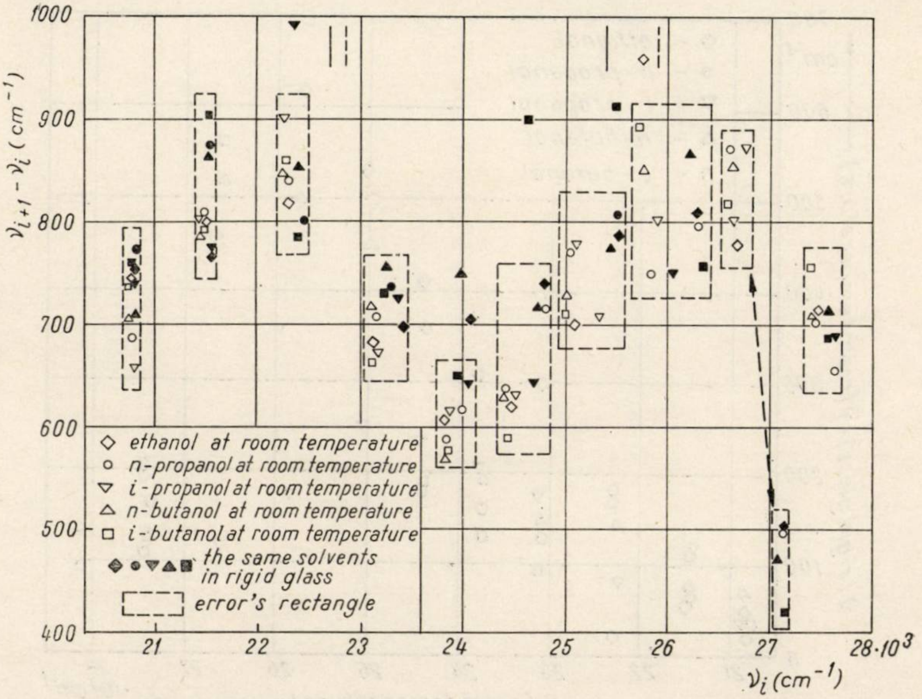


Fig. 2. – Energy intervals between two successive vibrational maxima, at room temperature and in rigid glass, as a function of the vibrational band frequency.

The transition ${}^3\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ induces a weakening of the U–O bond and the vibration frequencies in the excited state are expected to be smaller than in the ground state, an effect already confirmed experimentally.[10]

---

[8] S. de Jaegere, and T. Govers, *Nature*, **205**, 900 (1965).

[9] L. V. Volod'ko, A. I. Korniak, and L. E. Sleptsov, *Opt. i Spektroskopiia*, **23**, 730 (1967).

[10] M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **17**, 349 (1949); *etc.*

*Table 2*

**Vibrational structure of the $^3\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ absorption band of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 5 aliphatic alcohols**

| Region | Band N° | Ethanol | | *n*-Propanol | | *i*-Propanol | | *n*-Butanol | | *i*-Butanol | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\nu_i$ | $\nu_{i+1} - \nu_i$ | $\nu_i$ | $\nu_{i+1} - \nu_i$ | $\nu_i$ | $\nu_{i+1}$ $\nu_i$ | $\nu_i$ | $\nu_{i+1} - \nu_i$ | $\nu_i$ | $\nu_{i+1} - \nu_i$ |
| cf.[4] | | | | | | (cm$^{-1}$) | | | | | |
| | | | | | | *a*) Liquid solution (room temperature) | | | | | |
| | 1 | 20,751±20 | | 20,772±10 | | 20,786±10 | | 20,748±20 | | 20,731±35 | |
| | | | 740 | | 686 | | 654 | | 706 | | 735 |
| I | 2 | 21,491±15 | | 21,458±10 | | 21,440±20 | | 21,454±40 | | 21,466±40 | |
| | | | 799 | | 809 | | 808 | | 786 | | 790 |
| | 3 | 22,290±10 | | 22,267±10 | | 22,248±20 | | 22,240±40 | | 22,256±25 | |
| | | | 816 | | 838 | | 902 | | 845 | | 858 |
| | 4 | 23,106±10 | | 23,105±10 | | 23,150±25 | | 23,085±10 | | 23,114±10 | |
| | | | 681 | | 698 | | 672 | | 705 | | 684 |
| | 5 | 23,787±10 | | 23,803±10 | | 23,822±10 | | 23,790±15 | | 23,798±15 | |
| | | | 609 | | 595 | | 616 | | 579 | | 584 |
| | 6 | 24,396±25 | | 24,398±10 | | 24,438±10 | | 24,369±20 | | 24,382±10 | |
| II | | | 623 | | 636 | | 633 | | 627 | | 590 |
| | 7 | 25,019±25 | | 25,034±15 | | 25,071±15 | | 24,996±20 | | 24,972±50 | |
| | | | 697 | | 769 | | 779 | | 728 | | 707 |
| | 8 | 25,716±10 | | 25,803±10 | | 25,850±40 | | 25,724±25 | | 25,679±90 | |
| | | | 959 | | 744 | | 798 | | 848 | | 891 |
| | 9 | 26,675±25 | | 26,557±15 | | 26,648±25 | | 26,572±30 | | 26,570±80 | |
| | | | 774 | | 878 | | 793 | | 850 | | 813 |
| | 10 | 27,449±20 | | 27,435±15 | | 27,441±15 | | 27,422±25 | | 27,383±15 | |
| III | | | 709 | | 702 | | – – | | 705 | | 753 |
| | 11 | 28,158±20 | | 28,137±15 | | – – – | | 28,127±15 | | 28,136±15 | |
| Mean value | | | 741 | | 736 | | 739 | | 738 | | 740 |
| | | | | | | *b*) Rigid solution | | | | | |
| | 1 | 20,789±10 | | 20,794±15 | | 20,820±25 | | 20,814±35 | | 20,764±10 | |
| | | | 757 | | 774 | | 741 | | 709 | | 759 |
| I | 2 | 21,546±10 | | 21,568±20 | | 21,561±40 | | 21,523±25 | | 21,523±25 | |
| | | | 763 | | 874 | | 770 | | 862 | | 903 |
| | 3 | 22,309±25 | | 22,442±15 | | 22,331±30 | | 22,385±30 | | 22,426±15 | |
| | | | 1028 | | 801 | | 993 | | 852 | | 784 |
| | 4 | 23,407±50 | | 23,243±10 | | 23,324±30 | | 23,237±20 | | 23,210±20 | |
| | | | 691 | | 721 | | 710 | | 747 | | 718 |
| | 5 | 24,098±10 | | 23,964±10 | | 24,034±20 | | 23,984±25 | | 23,928±20 | |
| | | | 707 | | 619 | | 639 | | 747 | | 643 |
| | 6 | 24,805±10 | | 24,583±10 | | 24,673±20 | | 24,731±20 | | 24,571±20 | |
| II | | | 742 | | 715 | | 645 | | 716 | | 901 |
| | 7 | 25,547±20 | | 25,523±15 | | 25,318±30 | | 25,447±15 | | 25,472±15 | |
| | | | 787 | | 808 | | 706 | | 775 | | 905 |
| | 8 | 26,334±50 | | 26,331±25 | | 26,024±30 | | 26,222±10 | | 26,377±50 | |
| | | | 805 | | 792 | | 745 | | 866 | | 750 |
| | 9 | 27,139±90 | | 27,123±50 | | 26,769±35 | | 27,088±30 | | 27,127±30 | |
| | | | 502 | | 498 | | 879 | | 466 | | 422 |
| | 10 | 27,641±15 | | 27,621±25 | | 27,648±35 | | 27,554±20 | | 27,549±20 | |
| III | | | – – | | 657 | | 683 | | 709 | | 685 |
| | 11 | – – – | | 28,278±20 | | 28,331±15 | | 28,263±20 | | 28,234±15 | |
| Mean value | | | 761 | | 748 | | 751 | | 745 | | 747 |

The vibration which allows the transition $^3\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ is the totally-symmetrical vibration $\nu_1$ $(\sigma_g^+)$, which in the ground state has the value[11] 860 cm$^{-1}$. The averages of the differences between two successive vibrational maxima in the regions I, II and III, found by us, are *ca* 750, 725 and, respectively, 775 cm$^{-1}$, at room temperature, and *ca* 790, 770 and, respectively, 610 cm$^{-1}$, in rigid glass. The sensibly larger errors which affect the localization of the maxima 8 and 9, especially in the rigid state, introduce some doubt in the quoted values of $\nu_1$ in the $^3\Pi_{u1}$ and $^3\Pi_{u2}$ states; if the values in which these maxima take part are omitted, the concerned differences become *ca* 690 and 720 cm$^{-1}$, at room temperature, and *ca* 760 and 685 cm$^{-1}$ in rigid glass. Relying on these data and using the Badger relation,[12] the equilibrium U—O distances in each of the three excited states were calculated, at room temperature and in rigid glass. The results are quoted in table 2. The average of the energy intervals between all the 11 vibrational maxima was also calculated; it has values between 735—740 cm$^{-1}$, at room temperature, and 745—760 cm$^{-1}$, in rigid glass. These values agree with those advanced in other works with various uranyl compounds,[4,8,10,13] in which either the ligands, or the solvent or other external conditions, are different; thus, they might be taken as frequency values for the $\nu_1$ vibration in the first excited triplet state of the uranyl ion. On the other hand, the appearance of a single, totally-symmetrical, vibration in the first excited state, would plead for a linear configuration of the ion in this state also.

[11] G. K. T. Conn, and C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1 483 (1938).

[12] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **3**, 710 (1935).

[13] A. Bartecki, and B. Jezowska-Trzebiatowska, *Spectrochim. Acta*, **18**, 799 (1962); D. S. Gorbenko-Guermanov, and R. A. Zenkova, *Opt. i Spektroskopiia*, **20**, 842 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 991–995 (1968)

# L'ÉLECTRODE HALOGÈNE — CHARBON DANS LES ÉLECTROLYTES FONDUS. V

## L'ÉLECTRODE CHLORE — CHARBON ACTIVÉ

S. STERNBERG et I. GALASIU

Centre de Chimie physique de l'Académie, Bucarest, 31 str. Galaţi

*Reçu le 1 décembre 1967*

Par la méthode de la polarisation cathodique galvanostatique on a déterminé la quantité de chlore adsorbée à la surface d'une électrode de charbon activé dans un milieu d'électrolytes fondus. On a donné une méthode d'évaluation de la quantité de chlore désorbée grâce à la désorption thermique et on a déterminé la variation de la quantité de chlore adsorbée par rapport à la température.

Dans une série de recherches Frumkin[1] et ses collaborateurs ont élaboré une méthode électrochimique d'étude de l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sur des électrodes solides (particulièrement le platine-platiné) dans des solutions aqueuses à la température du milieu ambiant. Ces recherches ont été continuées par Milner,[2] Rüetschi[3] et d'autres et ont apporté une intéressante contribution du point de vue de la cinétique électrochimique et de la méthode de recherche des phénomènes d'interface électrode-gazeux-solution.

Dans les solutions aqueuses on obtient sur l'électrode de platine une couche adsorbée stable, ce qui fait que les mesures effectuées dans les solutions aqueuses ne soient point affectées par la désorption thermique, phénomène qui facilite beaucoup la technique expérimentale. Dans les électrolytes fondus à cause des hautes températures une désorption thermique a lieu qui se superpose à la désorption électrochimique en affectant l'exactitude des mesures.

Dans une étude antérieure[4] on a proposé l'extension de la méthode de Frumkin à l'électrode halogène — charbon dans un milieu d'électrolytes fondus.

Dans le présent travail on a donné une méthode de correction de la désorption thermique et on a déterminé la variation de la quantité de chlore adsorbée sur l'électrode de charbon activé (a) en fonction de la température.

---

[1] A. N. Frumkin et A. Slygin, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **3**, 791 (1935) ; *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **4**, 911 (1936) ; *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **5**, 819 (1936).

[2] P. L. Milner, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 343 (1960).

[3] P. Rüetschi, J. B. Ockerman et R. F. Amlie, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 325 (1960) ; **108**, 377 (1961).

[4] I G. Murgulescu, S. Sternberg et L. Bejan, *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 447 (1966).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif expérimental utilisé a été décrit dans une étude antérieure.[4] La cathode est formée d'une barre en argent de $\varnothing = 1$ mm de diamètre, et l'anode d'une barre en charbon activé à une surface géométrique d'environ 3 cm$^2$ et une surface active de 10 m$^2$/g. Dans ces expériences on a utilisé un charbon actif ayant la même provenance que celui employé dans le travail[4] dont la surface active a été déterminée par la méthode BET. L'électrolyte fondu était un mélange de : KCl ($x_1 = 0{,}3$) + AgCl ($x_2 = 0{,}7$).

Pour obtenir la saturation de l'électrode de charbon avec du chlore on a fait une électrolyse préliminaire durant 10—15 minutes à un potentiel correspondant à celui réversible. Pour éliminer de la cellule le chlore produit pendant l'électrolyse préliminaire, les expériences ont été faites dans un puissant courant d'argon. Après avoir terminé la polarisation anodique, la cellule a été commuée à un schéma de polarisation cathodique galvanostatique à l'aide d'un commutateur double qui permet l'inversion de la polarité.

On a ainsi déterminé les courbes potentiel d'électrode ($\varphi$) — temps, à intensité constante de courant la quantité de chlore étant calculée à l'aide des relations :

$$Q = I \times t \quad \text{et} \quad a = \frac{Q}{F}$$

où

$Q$ = la quantité de courant exprimée en coulombs ;
$F$ = la constante de Faraday ;
$I$ = l'intensité du courant de décharge ;
$t$ = le temps ;
$a$ = atomes — gramme de chlore.

Le potentiel a été mesuré à l'aide d'un oscillographe cathodique à trace rémanente.

Pour l'évaluation de l'autodécharge, on a aussi enregistré des courbes potentiel- temps en circuit ouvert.

Le charbon activé a été immergé entièrement dans l'électrolyte à l'aide d'une barre de charbon spectral. On a constaté que la quantité de chlore adsorbée sur l'électrode spectrale est négligeable.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pendant la polarisation cathodique de l'électrode de charbon a lieu la réaction de désorption électrochimique

$$\mathrm{Cl_{adsorbé}} + e^- \rightarrow \mathrm{Cl^-} \tag{1}$$

ainsi qu'une autodécharge de l'électrode qui peut être engendrée tant par la réaction de désorption thermique

$$2\ \mathrm{Cl_{adsorbé}} \rightarrow \mathrm{Cl_2} \tag{2}$$

que par la réaction de recombinaison du chlore avec l'argent métallique dissous dans l'électrolyte fondu

$$\mathrm{Ag} + {}^1/_2\ \mathrm{Cl_2} \rightarrow \mathrm{AgCl} \tag{3}$$

Pour les courbes de polarisation cathodique la réaction (1) prédomine et pour les courbes de décharge en circuit ouvert (les courbes d'autodécharge) ont lieu les réactions (2) et (3).

L'existence de l'autodécharge est mise en évidence dans la figure 1 où l'on représente la variation de la quantité $Q$ en fonction de l'intensité du courant de polarisation cathodique.

Aux petites intensités de courant la durée de la polarisation étant plus grande, le rôle des réactions (2) et (3) augmente ce qui mène à la diminution de la $Q$.

Aux grandes intensités de courant on observe aussi une certaine diminution de la $Q$ due probablement à la polarisation de concentration à l'interface électrode – sel fondu, le maximum étant obtenu à l'intensité de 0,1 A.

Le potentiel d'électrode $\varphi$ est déterminé d'une manière univoque par la quantité de chlore existant sur l'électrode qui exprimée en coulombs a été notée par $Q_{\text{total}}$.

Mais,

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{électrolytique}} + Q_{\text{autodécharge}}.$$

Des courbes de polarisation cathodique on obtient, en fait, la quantité de chlore qui prend part à la réaction électrochimique (1) respectivement $Q_{\text{électrolytique}}$.

Nous présentons ci-dessous un exemple de calcul de la quantité de chlore correspondant à la désorption thermique ($Q_{\text{autodécharge}}$) fait pour la température de 600°.

Pour réaliser la correction il est nécessaire d'avoir la courbe de décharge en circuit ouvert et la courbe de polarisation cathodique à l'intensité de courant correspondant au point maximum du diagramme $Q$ — intensité de courant (fig. 1).

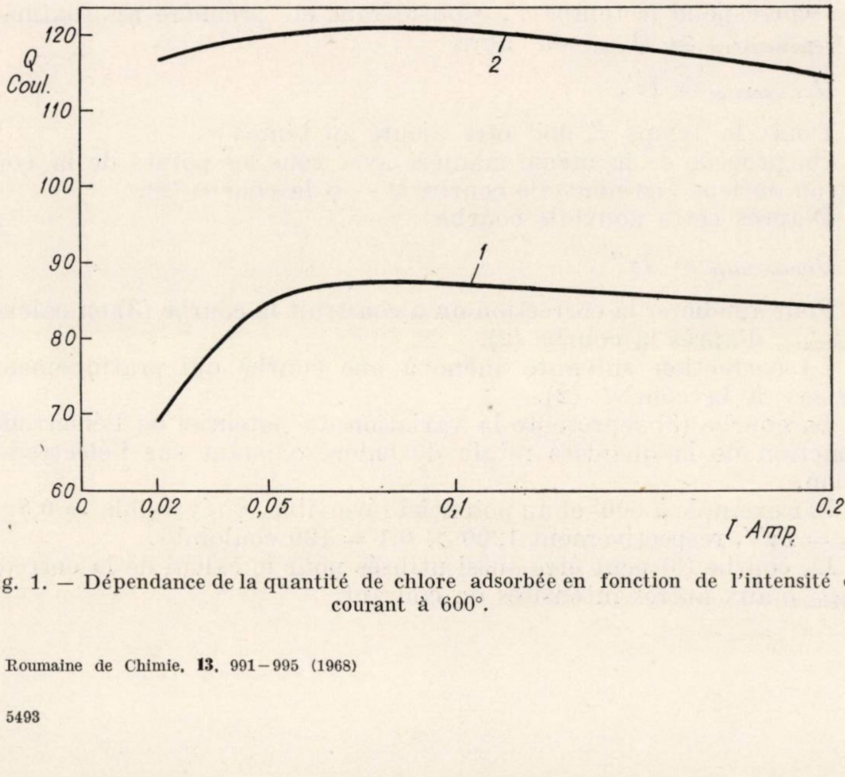


Fig. 1. — Dépendance de la quantité de chlore adsorbée en fonction de l'intensité de courant à 600°.

Dans ce cas l'intensité optimale est $I = 0{,}1$ A et en la rapportant à la surface géométrique de l'électrode de charbon, elle correspond à $D = 0{,}033$ A/cm².

Si la polarisation cathodique galvanostatique finit après $\tau$ secondes, on a (fig. 2)

$$Q_{\text{électrolytique}} = I\,\tau$$

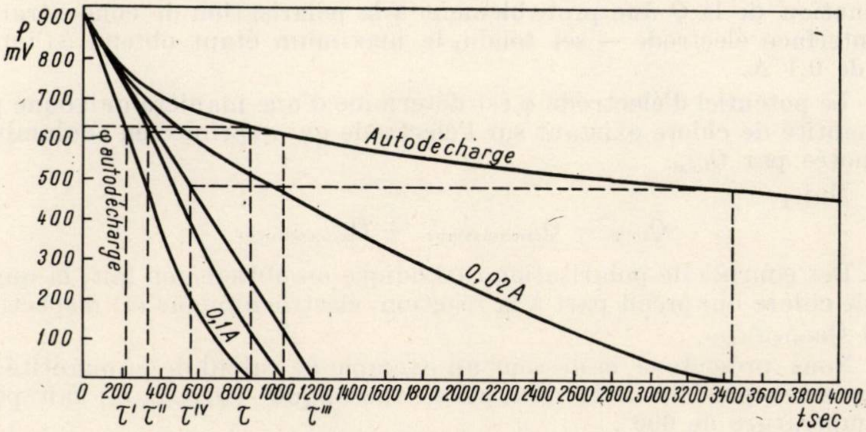


Fig. 2. — Correction pour l'autodécharge à 600°.

Mais au temps $\tau$ sur la courbe d'autodécharge correspond le potentiel $\varphi$ autodécharge. Sur la courbe de polarisation cathodique à ce potentiel correspond le temps $\tau'$. Considérant en première approximation que $Q_{\text{électrolytique}} \cong Q_{\text{total}}$ on aura

$$Q_{\text{autodécharge}} = I\tau'.$$

Donc, le temps $\tau'$ doit être ajouté au temps $\tau$.

On procède de la même manière avec tous les points de la courbe (1) et on obtient une nouvelle courbe $Q - \varphi$ la courbe (2).

D'après cette nouvelle courbe

$$Q_{\text{autodécharge}} = I\tau''$$

Pour améliorer la correction on a construit la courbe (3) en calculant $Q_{\text{autodécharge}}$ d'après la courbe (2).

La correction suivante mène à une courbe qui pratiquement se superpose à la courbe (2).

La courbe (3) représente la variation du potentiel de l'électrode $\varphi$, en fonction de la quantité totale de chlore existant sur l'électrode de charbon.

Par exemple à 600° et au potentiel réversible, $\varphi$ réversible $= 0{,}897$ V, $Q_{\text{totale}} = I\tau'''$, respectivement $1200 \times 0{,}1 = 120$ coulombs.

La courbe (3) peut être aussi utilisée pour le calcul de la correction $Q_{\text{autodécharge}}$ aux autres intensités de courant.

Par exemple pour l'intensité de courant de 0,02 A la correction est donnée par

$$Q_{\text{autodécharge}} = 0{,}1\ \tau^{\text{IV}}$$

La courbe (2) de la figure 1 représente les données de la courbe 1 corrigées comme ci-dessus.

On observe en premier lieu que la $Q_{\text{autodécharge}}$ constitue environ 30 % de la $Q_{\text{totale}}$, de manière que la correction d'autodécharge doit être faite nécessairement, pour chaque température.

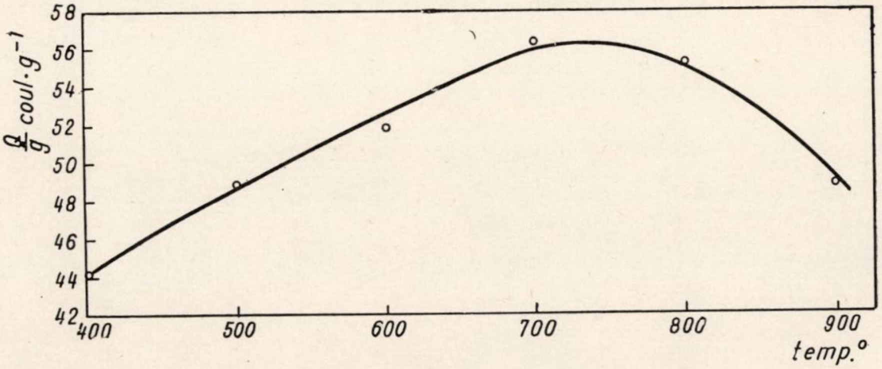


Fig. 3. — Dépendance de la quantité de chlore adsorbée par rapport à la température.

Sur la courbe corrigée de la figure (1) le maximum diminue par rapport à la courbe non corrigée et par conséquent, l'erreur provenant de la dépendance d'*a* de la densité du courant est diminuée de 20 % à 5 %.

On observe, de même, que l'allure de la courbe est changée par la correction, ce qui est très important pour l'interprétation théorique des résultats : la courbe non corrigée a une allure exponentielle, tandis qu'à celle corrigée on observe une dépendance linéaire entre $\varphi$ et $Q$ (fig. 2).

Dans la figure 3 on a représenté la variation de la quantité de chlore adsorbée avec la température rapportée à 1 gramme de charbon.

On a fait la correction pour l'autodécharge d'après la méthode indiquée ci-dessus.

On observe l'existence d'un maximum qui peut être attribué au passage de l'adsorbtion physique à l'adsorption chimique. On peut aussi supposer que la diffusion de l'électrolyte et du chlore gazeux dans la masse de l'électrode de charbon est favorisée par l'augmentation de la température.

L'étude de l'adsorption solide—gaz aux températures élevées par des méthodes physiques présente de très grandes difficultés expérimentales. La méthode électrochimique exposée ci-dessus est relativement simple et elle présente des perspectives intéressantes pour la détermination des isothermes et des isobares d'adsorption solide—gaz à des températures élevées.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 991—995 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 997–1001 (1968)

# ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE INVESTIGATIONS OF ELECTRON TRANSFER AT CATALYTIC SURFACES. DONOR AND ACCEPTOR PROPERTIES OF ALUMINAS

ANA TERLECKI*, CL. NICOLAU ***, AL. CRISTEA ***,
EM. ANGELESCU** and I.V. NICOLESCU**

Faculty of Chemistry, Department of Chemical Technology, Bucharest University,
Spl. Independenţei 89

Centre of Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest P.O.B. 160

*Received November 24, 1967*

Electron Paramagnetic Resonance investigations showed that a series of aluminas form change transfer bonds yielding paramagnetic species both with π-acids and bases. Kinetic equations were established for the formation of electron exchange sites. The activation energy of transfer was calculated.

Considerable interest has been focussed on the paramagnetic species formed by adsorption of hydrocarbons on silica-aluminas and aluminas.

Since the first report by Rooney and Pink,[1] a large range of adsorbates, hydrocarbons[2-4] and amines,[5] all with electron donor properties, have been investigated.

Recently, Naccache, Kodratoff, Pink and Imelik[6] reported the formation of tetracyanoethylene (TCNE) anion-radicals on the surface of aluminas as a result of electron transfer towards this well-known π-acid.

The present paper presents the results of an Electron Paramagnetic Resonance (EPR) investigation of electron transfer both to and from alumina surfaces, in an attempt to obtain information about the kinetics of these processes.

---

* Permanent address: The University, Department of Chemical Engineering, Zagreb.
** Faculty of Chemistry, Bucharest University.
*** Centre of Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest.

[1] J. J. Rooney and R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.*, 142 (1961).
[2] H. Leftin and J. Hobson, *Adv. Catalysis*, **14**, 163 (1963).
[3] J. A. N. Scott, B. D. Flockhart and R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.*, 139 (1964).
[4] B. D. Flockhart, J. A. N. Scott and R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 730 (1966).
[5] Cl. Nicolau, Z. Simon, F. Dovleţiu and I. Pascaru, *J. Chem. Phys.*, **61**, 819 (1964).
[6] Cl. Naccache, Y. Kodratoff, R. C. Pink and B. Imelik, *J. Chem. Phys.*, **63**, 341 (1966).

## EXPERIMENTAL

1) *Aluminas.* The preparation and properties of the aluminas were reported elsewhere.[7] Three aluminas, which showed a spinel-structure, characteristic to the $\gamma$-phase were prepared. They were called : $Al_2O_3-E$ ; $Al_2O_3$ – PAA and $Al_2O_3$–CMC.

*$Al_2O_3-E$* was obtained by the precipitation of a diluted solution of $Al(NO_3)_3$ with $NH_4OH$, reagent grade, at room temperature and constant pH. The precipitate was allowed to stand for 24 hours in the mother-solution and was subsequently separated and washed up to complete removal of $NO_3^-$ ions and dried at 110° in an air-stream.

The hydroxide thus prepared was then progressively calcinated up to 600° yielding $Al_2O_3-E$.

*$Al_2O_3$– PAA* was obtained in conditions identic to the previous ones, with the difference that 1 % soluble polyamidic polymer was added during the precipitation. Calcination of the hydroxide yielded $Al_2O_3$–PAA.

*$Al_2O_3$ – CMC* was similarly prepared, but instead of polyamidic polymer, 1 % carboxymethylcellulose was added. The hydroxide obtained was calcinated at 600° yielding $Al_2O_3$.[7] All aluminas thus obtained were then calcinated for 2 hours at 500°, 600°, 700°, 800° and 900°.

They were then introduced into a high vacuum line and outgassed for 4–5 hours keeping the temperature at 400° and the vacuum at $10^{-4}$ mm Hg.

The samples for EPR measurements were obtained in 9 mm o.d. glass tubes which were joined to wider glass tubing containing a side-arm filled with a benzenic solution of TCNE ($10^{-2}$M) or diphenylbenzidine (DPB) (BDH, reagent grade, $5\times 10^{-3}$ M).

The solution was deaerated and then decanted on the evacuated aluminas. The tubes were sealed in vacuum.

2) *EPR spectroscopy.* The EPR spectra were obtained with a X-band spectrograph with 141 $Kc/s^{-1}$ field-modulation.

The spectra were recorded at room temperature, as the first derivative of the actual absorption.

g – factors and half-line widths of the spectra were measured by comparison with a peroxylamine disulphonate standard.

Since the line-shape was the same, no double integrations of the spectra were performed, in order to estimate the number of free spins in the sample. Half-line widths and amplitudes of the spectra were measured and compared with those obtained under the same conditions for a solid sample of diphenylpicrylhydrazyl (DPPH). The number of free spins was calculated with the formula :

$$\frac{N_x}{N_S} = \frac{A_x B_x^2}{A_s B_s^2}$$

where $x$ stands for the sample and $S$ for the standard. $A$ and $B$ are the amplitude and the half-line width, respectively, of the EPR line.

## RESULTS AND DISCUSSION

In table 1 are shown the concentrations in unpaired spins for the investigated systems.

Both in the case of TCNE and of DPB, definite maxima of the number of unpaired spins as a function or temperature are observed.

---

[7] A. Nicolescu, M. Gruia and M. Dardan, (unpublished results).

The E–$Al_2O_3$ has these maxima between 600–900°, PAA–$Al_2O_3$, between the 500–700°, and CMC-alumina between 600–800°, in the case of TCNE adsorption.

For the DPB adsorption, E-alumina shows a maximum between 600–800°, PAA-alumina between 500–800°, and for the CMC-alumina, the number of paramagnetic centers is much reduced within experimental errors. It can be noticed that in the case of both adsorbed reagents, the maxima of spin concentration for a certain type of $Al_2O_3$ are to be found within the same temperature range, although the height to the maxima is different for each alumina.

The concentrations in unpaired spins for the investigated systems are shown in table 1.

*Table 1*

**The concentrations in unpaired spins for the investigated systems**

| Temperature °C | Unpaired spins TCNE–$Al_2O_3$ | | | Unpaired spins DPB–$Al_2O_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$–E | $Al_2O_3$–PAA | $Al_2O_3$–CMC | $Al_2O_3$–E | $Al_2O_3$–PAA | $Al_2O_3$–CMC |
| 500 | $1.3 \times 10^{17}$ | — | $1.0 \times 10^{17}$ | $1.4 \times 10^{16}$ | — | — |
| 600 | $0.8 \times 10^{17}$ | $9.6 \times 10^{16}$ | $1.3 \times 10^{17}$ | $1.55 \times 10^{16}$ | $17.4 \times 10^{16}$ | — |
| 700 | $1.5 \times 10^{17}$ | $2.3 \times 10^{16}$ | $2.2 \times 10^{17}$ | $4.2 \times 10^{16}$ | $11.5 \times 10^{16}$ | — |
| 800 | $1.9 \times 10^{17}$ | $1.01 \times 10^{16}$ | $1.7 \times 10^{17}$ | $1.7 \times 10^{16}$ | $6.8 \times 10^{16}$ | — |
| 900 | $0.94 \times 10^{17}$ | $1.25 \times 10^{16}$ | $2.6 \times 10^{17}$ | — | $8.7 \times 10^{16}$ | — |

The occurrence of different maxima of the paramagnetic species concentration could be accounted for by the formation or decay of some centers with which the adsorbed molecules form charge transfer bonds.

Their occurrence could be related to the dehydration and the different dehydration rate of the aluminas subjected to thermal treatment, accompanied by the modification of the surface geometry and also possible surface processes.

These factors could compete both for the increase in the number of active centers by increased calcination temperature, and for the enhancement of their reactivity. At higher temperatures, the disappearance of these active centers or the reduction of their reactivity might become predominant as a result of the rapid removal of chemically-bound water, of the possible changes in surface geometry or following the recombination of the centers.

Quantitatively, the kinetics of the occurrence or decay of the donor or acceptor sites could be expressed by an equation of the form :

$$\frac{dN}{dt} = \alpha - \beta N \qquad (1)$$

representing the formation rate of the centers, $\alpha$ and $\beta$ the rate of their decay which may depend upon various factors (concentration of some surface defects, of some other centers undetectable by means of EPR, etc.)

Since the nature of the processes taking place on the alumina surface differs, depending on the temperature range of the catalyzer's treatment, $\alpha$ and $\beta$ have to contain at least 2 components with characteristic temperature-dependence.

$$\alpha = \alpha' + \alpha'' = \alpha_0' \, e^{-E'/RT} + \alpha_0'' \, e^{-E''/RT}$$

$$\beta = \beta' + \beta'' \tag{2}$$

By solving the above simplified equation it is seen that a steady state value is reached when the time is long enough :

$$N_{\text{equil}} = \frac{\alpha' + \alpha''}{\beta' + \beta''} \tag{3}$$

At $T < T_{\max}$ the first terms from the $\alpha$ and $\beta$ values are predominant, hence

$$N_{\text{equil}} \simeq \frac{\alpha'}{\beta'} \text{ (if } \alpha'', \beta'' < \alpha', \beta' \text{ for } T < T_{\max})$$

For the case $T > T_{\max}$ the other terms become predominant and then :

$$N_{\text{equil}} \simeq \frac{\alpha_0' + \alpha''}{\beta_0' + \beta''} \approx \frac{\alpha''}{\beta''} \text{ for low } \alpha_0' \text{ and } \beta_0'$$

Since $N_{\text{equil}}$ increases with $T < T_{\max}$ $(E' - \overline{E}')$ – is positive and represents an apparent activation energy of the active center formation.

For $T > T_{\max}$ the number of the centers decreases as the temperature increases, hence $(E'' - \overline{E}'')$ is negative reflecting the dominant nature of the decay processes.

It is possible that only one of the $\alpha$ and $\beta$ parameters should contain two terms which are important at low respectively high temperatures. Or :

$$\alpha = \alpha_0' + \alpha_0'' \, e^{-E''/RT}; \qquad \beta = \beta_0' + \beta_0'' \, e^{-E''/RT}$$

Also in this case, two apparent energies of activation, positive for low and negative for high temperatures could be determined.

Calculating the values of the apparent activation energies of formation and disappearance processes of the active centers the values listed in table 2 are obtained.

It is found that in agreement with the hypothesis on the different rôle of the two terms in the $\alpha$ and $\beta$ values for the two temperature ranges, the apparent activation energy of the formation of active centers is sensibly lower than that characteristic of their decay.

An exception is shown by the behaviour of CMC-aluminas, where the apparent decay activation energy is low. The value in table 2 has to

*Table 2*

**Activation energies for the formation and decay of electron exchange sites**

| $Al_2O_3$−E<br>t, °C | E, eV<br>TCNE | E, eV<br>DPB | $Al_2O_3$<br>CMC<br>t, °C | E, eV<br>TCNE | E, eV<br>DPB | $Al_2O_3$<br>PAA<br>t, °C | E, eV<br>TCNE | E, eV<br>DPB |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 600−800 | 0.34 | — | 500−700 | 0.32 | — | 600−800 | −0.96 | −0.31<br>(−0.65) |
| 800−900 | −0.75 | — | 700−800 | −0.26<br>(−0.60) | — | — | — | — |
| 600−700 | — | 0.68 | — | — | — | — | — | — |
| 700−800 | — | −0.63 | — | — | — | — | — | — |

be corrected, since over the decreasing slope of the maximum a strong increase is superposed, due to a maximum probably located at about 900°. The corrected value is about 0.60 eV. The same observation could be made regarding the behaviour of PAA-alumina in contact with DPB. The corrected value in this case is approximately 0.65 eV.

As regards the number of active centers which are involved in charge transfer bonds with the adsorbed molecules, it could be mentioned that *E* is proportional to their number and to the probability of the adsorbate reaction with the active site. Each of the two factors additively contributes with a term to the apparent activation energy of the paramagnetic species formation experimentally detected.

Since it is known that the formation energy of the charge transfer complex in the molecular complexes does not usually exceed 0.1 eV[8] the corresponding term of the active centers formation in the case of the studied aluminas is about 0.2 eV and represents the dominant factor. This finding is consistent with the more difficult occurrence of the active centers on the surface of solid catalyzers as compared to the formation of molecular complexes.

The amplitude differences of the maxima are probably due to both the differences between the number of active centers from various aluminas and to the different acceptor or donor strength of the active centers.

---

[8] G. Briegleb, "Elektronen-Donatoren-Akzeptor-Komplexe", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1962, p. 167.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 997 – 1001 (1963)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1003–1010 (1968)

# ON THE HALL TENSION CHANGES IN THIN METALLIC FILMS DURING CHEMISORPTION

GERDA COMŞA

Institute of Physical Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

*Received January 20, 1968*

A quantitative relationship between the fractional variation of the Hall tension in thin metallic films and the coverage is deduced starting from Sachter's hypothesis on the thickness decrease of thin metallic films due to gas chemisorption. The validity range of the relationship is that of very thin films, in which the thickness ($d$) dependence of the Hall coefficient ($R_H$) deviates from the size effects theory. The equation obtained shows that the fractional Hall tension variation of the metallic films may be, in this range of thickness, positive, zero or negative, according to the nature and initial thickness of the adsorbing layer, the nature of the adsorbant-adsorbed system and the coverage degree. The model allows to interpret the different behaviour of the Hall tension variation of very thin copper films during the adsorption of oxygen, respectively carbon monoxide. The decrease of the adsorbant film thickness may be evaluated from the Hall tension change if the parameters of the curve $R_H = f(d)$ are known.

The study of the Hall tension changes due to oxygen and carbon monoxide adsorption on very thin copper films (thickness less 100 Å)[1,2] has brought us to the following conclusions :

— The fractional variation of the Hall tension $\Delta U_H/U_{H_0}$* *versus* the coverage degree ($\theta$) is positive or practically zero for small coverages and negative for higher ones. Thus the curves $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = f(\theta)$ have in the case of the $O_2$/Cu system the shape shown in figure 1[1,2] and in the case of the CO/Cu system generally the shape shown in figure 2.[2]

---

* $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = \frac{U_H - U_{H_0}}{U_{H_0}}$, in which $U_{H_0}$ is the Hall tension of the film before adsorption and $U_H$ the Hall tension of the film for the coverage $\theta$.

[1] I. G. Murgulescu and Gerda Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1253 (1966).

[2] I. G. Murgulescu and Gerda Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1171 (1967).

— The fractional variation of the electric resistance $\Delta R/R_0$ is positive at all coverage degrees for both systems, whereby in the range of the negative variation of $\Delta U_H/U_{H_0}$

$$\frac{\Delta R}{R_0} > \left|\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right| .$$

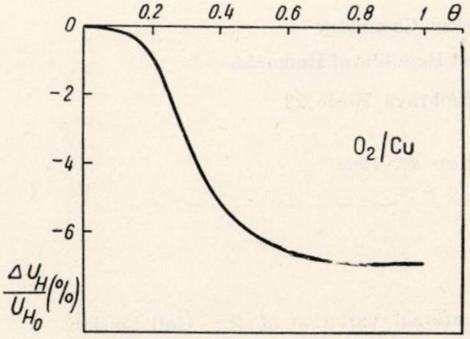


Fig. 1. — Fractional Hall tension variation of the copper films *versus* the coverage degree of the surface with oxygen.

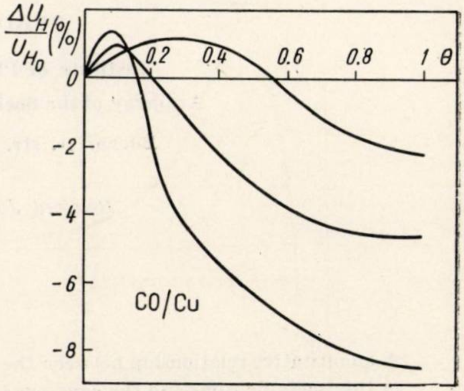


Fig. 2. — Fractional Hall tension variation of the copper films *versus* the coverage degree of the surface with carbon monoxide.

The always positive variation of the resistance may be explained on the ground of Sachtler's hypothesis,[3] according to which, during adsorption, the superficial layer of the metallic adsorbant, forming the chemisorptive bond with the adsorbed gas, does no longer contribute to the conduction phenomenon; in other words the metallic film gets thinner when a gas is chemisorbed.

For thicker metallic films (over 100 Å) Hansen and Littman[4] have noticed only positive fractional variations, equal in magnitude, of both Hall tension and resistance for all gas-metal systems analysed. They explained these results on the basis of Sachtler's hypothesis.

We are going to show that our results on the Hall tension variation of very thin films during adsorption, though different to those found for thicker films, can nevertheless be explained by means of the same Sachtler's hypothesis, on condition that a supplementary hypothesis regarding the thickness dependence of the Hall coefficient should be admitted.

### $\Delta U_H/U_{H_0}$ *versus* θ — equation

In a former paper[1] we have suggested that the thickness dependence of the Hall coefficient, $R_H = f(d)$, of thin copper films might present a maximum for thicknesses around 100 Å, which means that it might deviate from the size effects theory* (figure 3). This statement was based on the fact that different authors have found such a behaviour in the case of very thin potassium,[6] natrium,[7] nickel[8] and bismuth[9] films.

---

[3] W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem.*, (Frankfurt), **25**, 69 (1960).

[4] N. Hansen and W. Littmann, *Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67**, 970 (1963).

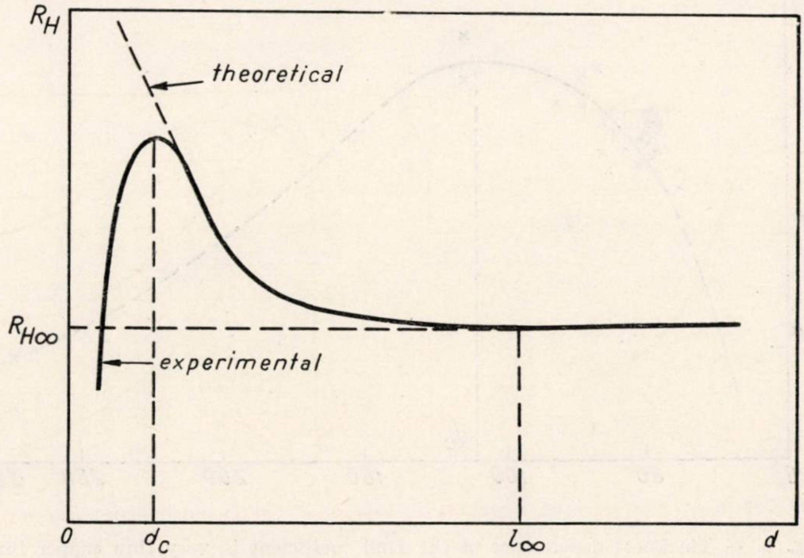


Fig. 3. — Schematic representing of the thickness dependence of the Hall coefficient in certain thin metallic films.

Preliminary measurements performed by us meanwhile seem to confirm the existence of the maximum also in the case of the copper films (fig. 4).** Even more, they suggest that $R_H = f(d)$ is, in the thickness range $d < d_c$, a second degree equation: $R_H = a\ d^2 + bd + c$, with $a < 0$ and $b > 0$. The great dispersion of the points and the specific shape of the experimental curve $R_H = f(d)$, (fig. 4) does not allow for the time being a precise determination of the parameter $c$, which may be positive or negative.

---

* According to Sondheimer's theory[5] of the size effects the Hall coefficient increases when the thickness decreases below the value of the mean free path $1_\infty$ of the electrons in the bulk metal.

[5] E. A. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952); H. Mayer, "Physik dünner Schichten", vol. II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. B. H., Stuttgart, 1955.

[6] W. Cirkler, *Z. Physik*, **147**, 481 (1957).

[7] K. Heine, "Zum Weglängeneffekt der Hallkonstanten von dünnen aufgedampften Natriumschichten", Dissertation, 1963.

[8] A. Colombani and G. Goureaux, "Structure and Properties of thin Films", John Wiley, New York, 1959, p. 393.

[9] A. Colombani and P. Huet, "Structure and Properties of thin Films", John Wiley, New York, 1959, p. 253.

** The experiments carried out to establish the dependence $R_H = f(d)$ have a semiquantitative character, as the thickness could not be directly determined. Nevertheless they put into evidence the shape of the curve. The too small values of $R_H$ are probably due to an error in the determining of *d*.

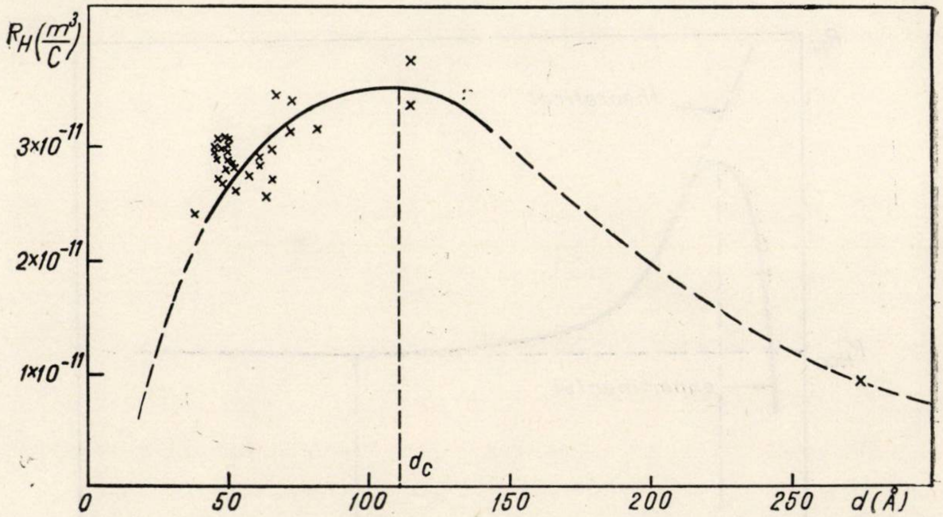


Fig. 4. — Thickness dependence of the Hall coefficient in very thin copper films.

Considering in what follows that $c < 0$, the thickness dependence of the Hall coefficient in the range $d < d_c$, shall be of the type :

$$R_H = - |a|\, d^2 + bd - |c| \tag{1}$$

and the Hall tension :

$$U_H = R_H \frac{IB}{d} = IB\left(-|a|d + b - \frac{|c|}{d}\right) \tag{2}$$

(in which $I$ and $B$ are the intensity of the electric current and the magnetic induction, supposed to be constant).

The decrease of the adsorbing film thickness being assigned to the gas-metal interaction, it must depend on the quantity of adsorbed gas, i.e. on the coverage degree $\theta$ of the surface. Assuming in a first approximation that this dependence is linear, the thickness can be expressed as a function of the coverage :

$$d = d_0 - \delta\,\theta, \text{ where } 0 \leqslant \theta \leqslant 1. \tag{3}$$

$d_0$ is the initial thickness (before adsorption) and $\delta$ the maximum possible decrease of the film thickness. According to its definition (3), $\delta$ is a positive parameter depending on the nature of the adsorbant-adsorbed system.

From the relationships (1), (2) and (3) one obtains, by expanding $\left(1 - \frac{\delta}{d_0}\theta\right)^{-1}$ into a series and stopping at the second order term, the following dependence of the fractional Hall tension variation on the coverage :

$$\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = \frac{|a|\,d_0^2 - |c|}{R_{H_0}} \cdot \frac{\delta}{d_0}\theta - \frac{|c|}{R_{H_0}}\left(\frac{\delta}{d_0}\right)^2 .\theta^2 \qquad (4)$$

This equation is valid in the range $d < d_c$, that is in the range of very thin films, in which the $R_H = f(d)$ dependence deviates from the size effects theory.

## DISCUSSION

Equation (4), of a parabola type, shows that in the range of thickness $d < d_c$, the fractional Hall tension variation due to gas chemisorption may be positive, zero or negative, according to :

1. the nature of the adsorbant film (through $|a|$ and $|c|$) ;
2. the initial film thickness ($d_0$) ;
3. the nature of the adsorbant-adsorbed system (through $\delta$) ;
4. the coverage degree ($\theta$).

The sign of $\Delta U_H / U_{H_0}$ depends on the sign of the first order term and on the value of the ratio between the first and the second order term :

$$\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} \substack{> \\ <} 0 \text{ as } \frac{\delta}{d_0} \cdot \theta \substack{\leq \\ >} \frac{|a|d_0^2 - |c|}{|c|} \qquad (5)$$

To make things more explicit, we have plotted equation (4) for some special cases (fig. 5)*. As it results from figure 5, not only the shape of the curves differs very much from one case to the other but also the saturation value of $\Delta U_H / U_{H_0}$ (corresponding to $\theta = 1$) differs in sign and magnitude :

$$\left(\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right)_{\text{sat}} = \frac{|a|\,d_0^2 - |c|}{R_{H_0}} \cdot \frac{\delta}{d_0} - \frac{|c|}{R_{H_0}}\left(\frac{\delta}{d_0}\right)^2 = \frac{|c|}{R_{H_0}}\left(\frac{\delta}{d_0}\right)^2 \left(\theta_L - 1\right) \qquad (6)$$

$\theta_L$ is the width of the positive arc, deduced from (5).

From equation (6) we can find out the "attacking depth", $\delta$, by measuring $(\Delta U_H / U_{H_0})_{\text{sat}}$, when the parameters $|a|$, $|c|$, $R_{H_0}$ and $d_0$ are known. The value of $\delta$ resulting from (6) must be comparable to the value deduced from the variation of the electric resistance of the metallic film due to adsorption, namely :

$$\delta = \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{\text{sat}} \frac{d_0}{2 - \dfrac{1}{2.3 \log (1_\infty / d_0)}} {}^{**} \qquad (7)$$

Thus there exists a possibility of checking the model.

---

* The case $F$ may be probably realized for $d > d_c$ (fig. 3), for which the dependence $R_H = f(d)$ is no longer of type (1).

** This formula was deduced taking into account the size effect of the electric conductivity of very thin films for which $\frac{d_0}{1_\infty} \ll 1$, see[1]. ($1_\infty$ is the mean free path of the electrons in the bulk metal).

## COMPARISON BETWEEN THE THEORETICAL EQUATION AND THE EXPERIMENTAL RESULTS

By comparing the experimental curves of figures 1 and 2 with the curves of figure 5, it results that they represent up to a certain degree of coverage parabola arcs : for the $O_2/Cu$ system the experimental curves are of the *A* or *B* type and for the CO/Cu system generally of type *C*, but also sometimes of type *B* (see[2]). This statement is not only backed by the apparently similar aspect of the experimental and theoretical curves, but also by the following facts :

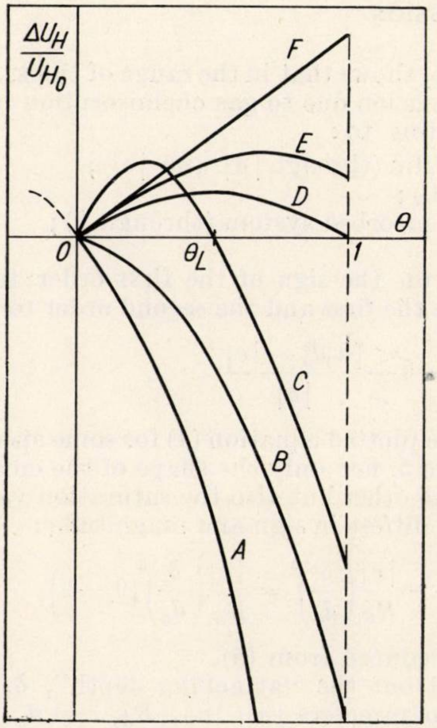


Fig. 5. — The shape of the theoretical curve $\Delta U_H/U_{H0} = f(\theta)$ in some special cases :

*A*, the case $|a|\,d_0^2 - |c| < 0$ : a parabola arc with the peak outside the variation range of θ, namely at $\theta < 0$ ; *B*, the case $|a|\,d_0^2 - |c| = 0$ : a parabola arc with the peak in the origin; *C*, The case $0 < \frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 < \frac{\delta}{d_0}$ : a parabola arc with the peak in the range $0 < \theta < 1/2$ ; *D*, The case $\frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 = \frac{\delta}{d_0}$ : a parabola arc with the peak at $\theta = 1/2$ ; *E*, The case $\frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 > \frac{\delta}{d_0}$ : a parabola arc with the peak at $\theta > 1/2$ ; *F*, The case $\frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 \gg \frac{\delta}{d_0}$ : a straight line passing through the origin and having a positive slope.

1. The experimental *C* type curves satisfy the condition $\theta_L = 2\theta_v$, specific for a type (4) parabola (where $\theta_v$ is the abscissa corresponding to the height of the arc) ;

2. The experimental values $|\Delta U_H/U_{H_0}|_{\text{sat}}$ of the type *C* curves are the larger the smaller $\theta_L$ ;

3. The experimental values $|\Delta U_H/U_{H_0}|_{\text{sat}}$ are higher for the *A* (or *B*) type curves, than for the *C* type curves.

Starting from a certain coverage degree the experimental curves deviate from the theoretical ones, showing first an inflection and then a tendency towards saturation. The deviation could be due either to the fact, that for high coverages the linear dependence between $d_0 - d$ and $\theta$ is no longer valid, or to the intervention of a phenomenon of different kind (e.g. physical adsorption, diffusion of the gas into the film).

As for the $O_2/Cu$ system (at $d_0 \simeq 50$ Å) all the experimental curves were of type $A$, it results that :

$$|a|\, d_0^2 - |c| < |c| \frac{\delta_1}{d_0} \theta \quad \text{for } 0 < \theta \leqslant 1 \tag{8}$$

where $\delta_1$ is the maximum thickness decrease of the copper film, due to the oxygen chemisorption. On the other hand, for the carbon monoxide chemisorption on copper films of the same thickness, the experimental curves being generally of type $C$, we have :

$$|a|\, d_0^2 - |c| > |c| \frac{\delta_2}{d_0} \theta \qquad \text{for } 0 < \theta < \theta_L \tag{9}$$

From relationships (8) and (9) it results that :

$$|c| \frac{\delta_2}{d_0} \theta < |a| .\, d_0^2 - |c| < |c| \frac{\delta_1}{d_0} \theta \qquad \text{for } 0 < \theta < \theta_L \tag{10}$$

and consequently

$$\delta_2 < \delta_1 \tag{11}$$

In other words, the thickness decrease of the copper films is more important for oxygen chemisorption than for carbon monoxide chemisorption. Thus the different behaviour of the $O_2/Cu$ and $CO/Cu$ systems, for small coverages, may be explained by a more marked reduction of the copper film's thickness, when oxygen is chemisorbed.

The fact that the reproducibility of the experimental results has been poorer in the case of the $CO/Cu$ system (curves with different $\theta_L$, though the working conditions were apparently the same), may be a clue that the condition (9) is extremely critical : very small variations of parameters $|a|$, $|c|$, and $d_0$ can strongly influence the shape of the curves. In the case of the extremely thin films with which we have dealt, the structure of the films and implicitly the values of the parameters $|a|$ and $|c|$ are probably very sensitive even to small changes in the deposition rate.

We were unable to achieve a quantitative check of equation (4) by comparing the values of $\delta$ which result from (6) and (7), since we did not know the exact value of $|c|$. In order to perform a semiquantitative check we have proceeded as follows : we have used equations (6) and (7) to obtain $|c|$. With this value we have determined the parameter $|a|$ in two different ways :

1. We have obtained $|a|$ by means of $\theta_L$
2. Using the experimental dependence $R_H = f(d)$ (fig. 4) we plotted a new function :

$$\frac{R_H + |c|}{d} = F\,(d)$$

The slope of the straight line we got, gave us a second value for $|a|$.

The two values of $a$ are in good agreement.

## CONCLUSIONS

The experimental results concerning the influence of $O_2$ and CO adsorption on the Hall tension of very thin copper films may be interpreted on the basis of Sachtler's hypothesis, of :

— the thickness dependence of the Hall coefficient in the range $d < d_c$ may be represented by a second degree equation of type (1), and

— the thickness decrease at adsorption is proportional to the coverage.

The model described does not only explain the different behaviour for different adsorbant-adsorbed systems in the case of extremely thin adsorbants, but resolves also the apparent contradiction between the results obtained on very thin films and those obtained on thicker ones. Indeed, it is highly probable, that the films used by Hansen und Littmann should be found in a range of thickness in which $d > d_c$*. In this range the change in the Hall coefficient with the thickness is negative or even zero (fig. 3). It is evident, that for such films a decrease in the thickness brings about a positive fractional Hall tension change.

*Acknowledgements*

I would like to express my gratitude to Professor Dr. Doc. I. G. Murgulescu for his valuable guidance during the achievement of this work and to Dr. Doc. R. Grigorovici for enlightening discussions.

* This follows from the authors statement [4] according to which the films were sufficiently thick to allow the neglection, in a first approximation, of the size effects of both the Hall coefficient and the electrical conductivity.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1011–1018 (1968)

# EVIDENCE OF THE MISCIBILITY GAP IN THE ALUMINIUM-INDIUM SYSTEM BY VISCOSITY AND DENSITY MEASUREMENTS

ST. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU, I. GANOVICI and LUCIA GANOVICI

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Galaţi 18

*Received December 27, 1967*

An alloy of the aluminium-indium system containing 19.85 at. per cent of aluminium and 80.15 per cent of indium has been studied. The viscosity and density of the alloy presents discontinuous variations when passing from the homogeneous to the heterogeneous liquid domain. The dependence $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ in the metallic liquid solution does not retain a linear character in the vicinity of the critical curve and the density of the alloy shows deviations of about 3 per cent from the additivity law. Both methods, specific to the liquid state investigation corroborated by those frequently used to establish equilibrium diagrams may contribute towards a more accurate definition of the miscibility gap of many binary metallic systems.

## INTRODUCTORY

Very few experimental investigations of binary metallic systems exhibiting miscibility gaps in the liquid state are known up to now. Such systems have been studied more from the theoretical point of view[1-4] with the purpose of tracing the action of dimensional and electrochemical factors governing the immiscibility and of establishing the relationships permitting to predict this phenomenon in liquid metallic solutions.

Relations of this type, however, bear an approximate character, since the physical magnitudes included in the calculations are not determined experimentally in the related liquids, but belong to the constitutive elements or to the alloy in the solid state.

Wilson[5] reviews the experimental researches of almost all the aspects of such alloys systems in the liquid state: thermo-

---

[1] J. H. Axon, *Nature*, **162**, 997 (1948).

[2] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York, 1950.

[3] B. W. Mott, *Phyl. Mag.*, **2**, 259 (1957).

[4] M. Shimoji, "Intern. Symp. on Phys. Chem. of Process Metall.", Part I, Pittsburgh, 1959, p. 421.

[5] J. R. Wilson, *Metall. Rev.*, **10**, 509 (1965).

dynamic, transport, electric and magnetic properties, data regarding the compressibility, diffraction studies by X-ray and neutrons.

Paying particular attention to Reed and Taylor's[6] work on the viscosity measurements of binary mixtures of organic liquids which exhibit miscibility gaps (iso-octane*-perfluorheptane** mixture), and bringing out clearly a sharp maximum in the viscosity-composition isotherm at temperatures just above the critical point, Wilson has visualized the possibility of obtaining similar results for metallic systems by careful measurements of the viscosity or thermodynamic parameters. It is also possible to determine the dependence of the dimensional factor on the interatomic potential by viscosity measurements in view of their correlation with the radial distribution functions.

Budde and Sauerwald[7] have studied the metallic systems Bi-Zn and Pb-Zn exhibiting miscibility gaps with a pure size-factor, making use of a viscosimeter with two horizontal capillaries[8] with an accuracy of 1 per cent. They have found a flow time dependence on temperature with a λ form and a maximum situated at the transition temperature. The immiscibility curve set out by viscosity measurements for the Bi-Zn system coincides very well with those plotted by Kleppa[9] from emf measurements or by Seith[10] and co-workers from thermodifferential analysis.

## THE Al-In SYSTEM

The equilibrium diagram[11] has been established by Campbell[12] and co-workers and again analysed recently by Campbell and Wagemann[13] by the direct-sampling method and tempering of the samples. The limits of the miscibility gap in the liquid state at the monotectic temperature (638.6°) are referred to 17.5 at. per cent aluminium and 97.2 per cent indium, the immiscibility curve not being set out clearer at high temperatures.

The appearance of immiscibility in the Al-In system seems to be of a different nature in comparison with the Bi-Zn and Pb-Zn systems studied by Budde and Sauerwald as results from a brief analysis of the dimensional and electrochemical factors from table 1.

Wilson thinks that the tendency towards immiscibility in certain aluminium alloys such as Al-Sn, Al-Cd, Al-In is probably due to the for-

* $C_8H_8$
** $C_7F_{16}$

[6] T. M. Reed and T. E. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **63**, 58 (1959).

[7] J. Budde and F. Sauerwald, *Z. phys. Chem., (Leipzig)*, **3**, 42 (1965).

[8] J. Degenkolbe and F. Sauerwald, *Z. anorg. Chem.*, **270**, 324 (1952).

[9] O. J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6052 (1952).

[10] W. Seith, H. Johnen and J. Wagner, *Z. Metallkunde*, **46**, 773 (1955).

[11] M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Ternary Alloys", 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1958, p. 100.

[12] A. N. Campbell, L. B. Buchanan, J. M. Kuzmak and R. H. Tuxworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1962 (1952).

[13] A. N. Campbell and R. Wagemann, *Canad. J. Chem.*, **44**, 657 (1966).

mation of some *s-p* hybrid bonds in liquid aluminium, leading to considerable differences in the interatomic bond mechanism, or in the structure of the two components in liquid state.

*Table 1*

**Data for immiscible systems**

| System | Dimensional factor | Electrochemical factor* electron-volts |
|---|---|---|
| Al-In | 9.3 | 0 |
| Bi-Zn | 28.2 | 0.30 |
| Pb-Zn | 24.3 | 0.05 |

* By electrochemical factor we must not understand the electrode potential which refers to aqueous solutions but the parameter defined by Pauling from the considerations on the heat of formation of chlorides, or by Gordy who correlated the number of valence electrons with the simple covalent radius of an atom.

Viscosity measurements in the Al-In system were undertaken up to now only in dilute aluminium solutions[14] containing 0.975 per cent aluminium and 1.92 per cent indium at 700, 800 and 900°. The curves representing the dependence of the viscosity on temperature for the respective alloys show a regular aspect, without peculiarities or inflexions. At high temperatures, the viscosity of the alloys approaches the viscosity of pure aluminium. The dependence $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ retains a linear character in a first approximation.

## EXPERIMENTAL

### A. *Purity of Metals*

Aluminium of 99.995 per cent (Johnson, Mathey) and indium of 99.995 per cent purity (Institute of Chemical Research, Bucharest) were used for the viscosity and density measurements on alloys of the Al-In system.

### B. *Determination of the Density*

Calculation of the viscosity of the aluminium-indium alloy containing 19.85 at. per cent of aluminium, and 80.15 per cent of indium has required an accurate determination of the density in the liquid state corresponding to both situations : a homogeneous liquid and two stratified layers. For this purpose a dilatometric method,[15] similar to that of Glazov[16] was used with some changes aiming at raising the precision of the measurements up to ±0.5 %. Density determinations have been carried out on the molten aluminium-indium alloy in a cylindrical fritted alumina crucible used also for viscosity measurements.

To prevent errors due to the volatility of indium in the alloy, under a high vacuum, the experiments were carried out in a pure argon atmosphere, obtained by causing a mixture of argon with 10 per cent hydrogen to pass over platinized asbestos at 400°,[17] and then dried completely by bubbling in molten aluminium at 900°.

---

[14] L. A. Koledov and A. P. Liubimov, *Izvest. Vuz. Chorn. Metall.*, **11**, 136 (1963).

[15] N. Petrescu, St. Zămîrcă, L. Ganovici and I. Ganovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 865 (1968).

[16] D. A. Petrov and V. M. Glazov, *Zavod. Lab.*, **1**, 8 (1958).

[17] G. Cavalier, *Compt. rend.*, **244**, 2608 (1957).

Before measuring the density, the alloy was kept for 24 hours at 930° for homogenization, and 2 1/2 to 3 hours at operating temperatures which were set with an accuracy of ±2° by means of a potentiometric device. The results obtained are shown in figure 1.

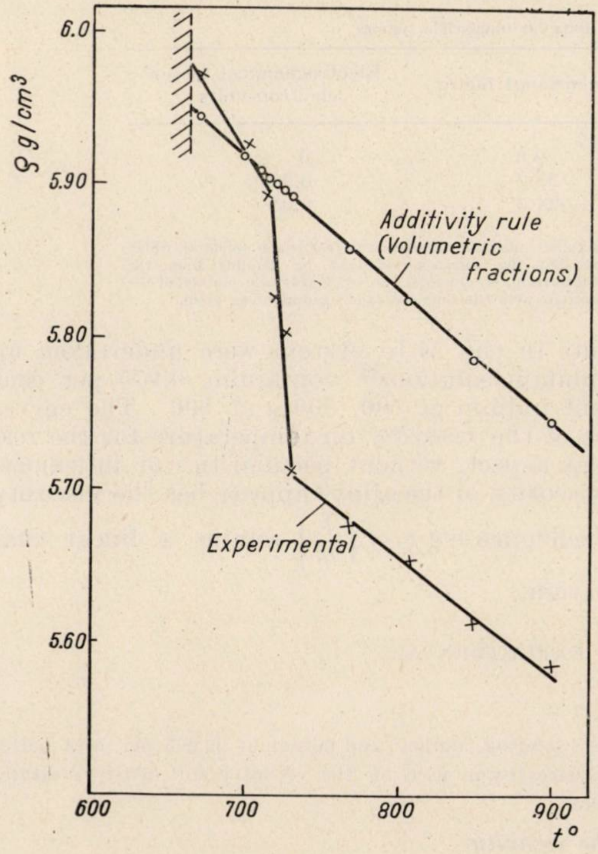


Fig. 1. — Density of the alloy containing 19.85 per cent of aluminium and 80.15 per cent of indium in the domain of homogeneity and immiscibility.

If the densities of the components are known at a certain temperature we may calculate, in a first approximation, the density of the liquid alloy by means of the linear additivity relation in the known form of Vegard's rule for the lattice parameters of solid solutions.

$$\rho_{\text{alloy}} = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2 \tag{1}$$

where $\rho_1$ and $\rho_2$ are the densities of the pure components and $\varphi_1$ and $\varphi_2$ the volumetric fractions. Hildebrand and Scott[2] consider it more normal to express the deviation from ideality in liquid metallic solutions by using volumetric fractions. Furthermore by starting from the additivity rule expressions for the mass and volume of the alloy :

$$M_{\text{alloy}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \tag{2}$$

$$V_{\text{alloy}} = x_1 v_1 + x_2 v_2 \tag{3}$$

where

$x_1$ and $x_2$ represent the molar or atomic fractions, we reach relation (1) for the density of the alloy.

From data provided by "Liquid Metals Handbook"[18] we have established equation (2) for the dependence of the density of molten aluminium on temperature :

$$\rho_{Al} = 2.5583 - 0.2703 \times 10^{-3}\ t°C \tag{4}$$

The density of indium was experimentally determined[19] in the 200°—800° range, the temperature dependence being expressed by equation (3)

$$\rho_{In} = 7.1896 - 1.00954 \times 10^{-3}\ t°C \tag{5}$$

Data computed through the additivity rule and the results of experimental determinations are given in table 2.

*Table 2*

**Density of the alloy containing 19.85 at. per cent of aluminium and 80.15 per cent of indium**

| Temp °C | $\rho_{In}$ g/cm³ exp. | $\rho_{Al}$ g/cm³ calc. | $\rho_{Al-In}$ g/cm³ exp. | $\rho_{Al-In}$ g/cm³ calc. | $\Delta\rho$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 900 | 6.2810 | 2.3150 | 5.5855 | 5.7401 | −2.69 |
| 850 | 6.3315 | 2.3285 | 5.6187 | 5.785 | −2.87 |
| 806 | 6.3759 | 2.3404 | 5.6371 | 5.824 | −3.21 |
| 768 | 6.4143 | 2.3507 | 5.6784 | 5.8574 | −3.06 |
| 730 | 6.4526 | 2.3610 | 5.7121 | 5.891 | −3.04 |
| 725 | 6.4577 | 2.3623 | 5.8027 | 5.895 | −1.57 |
| 720 | 6.4627 | 2.3637 | 5.8271 | 5.899 | −1.24 |
| 715 | 6.4678 | 2.3650 | 5.8941 | 5.9044 | −0.17 |
| 710 | 6.4728 | 2.3664 | 5.9064 | 5.9088 | −0.04 |
| 700 | 6.4829 | 2.3691 | 5.9267 | 5.9177 | +0.15 |
| 670 | 6.5132 | 2.3772 | 5.9444 | 5.6922 | +0.47 |

Figure 1 illustrates by a dotted line the variation of the density of an aluminium-indium alloy computed according to the additivity rule (1), an expression equivalent to a relation which is also used for binary alloys with a heterogeneous structure (phase mixture) in the solid state[20]

$$\rho_{\text{alloy}} = \frac{100\ \rho_1 \rho_2}{a\,\rho + (100 - a)\,\rho_2} \tag{6}$$

where $a$ and $(100-a)$ stand for the percentages by weight of the pure components ($B$ and $A$).

When two liquids are mixed, the total volume of the solution is different from the sum of the two single volumes, a fact which reflects the difference of the interatomic forces in the pure substances and in the solution,[21] $\Delta V^M$ being a characteristic thermodynamic parameter of the liquid metallic solutions as are $\Delta F^E$, $\Delta H^M$ and $\Delta S^E$.

---

[18] * * * "Liquid Metals Handbook", 2nd ed., R. N. Lyon, Washington, 1952, p. 40.

[19] L. Ganovici and I. Ganovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 879 (1968).

[20] B. G. Livshitz, "Fiz. svoisv. metall i splav", Mashgiz., 1959, p. 286.

As a consequence of this phenomenon most metallic alloys in a homogeneous liquid state show densities with deviations of 1— 5 per cent against the values calculated additively.

For the aluminium-indium alloy a deviation of about 3 per cent was determined experimentally (the full line in figure 1) against the values computed additionally for the homogeneous liquid above the immiscibility curve, with a discontinuous variation when passing into the heterogeneous range. The transition temperature corresponds approximately to that in the equilibrium diagram established by Campbell and coworkers for the alloy containing 19.85 per cent aluminium, and 80.15 per cent of indium.

In the miscibility gap, owing to the alloy being kept for a long time at the density measurement temperatures a gravitational segregation takes place with phase separation. The composition of the two liquids is given by the intersection of the conode with the immiscibility line. In this case according to the theoretical considerations[22] with regard to immiscible liquids the positive thermodynamic excess functions are associated with $E_{AB} > 1/2\ (E_{AA} + E_{BB})$ and are distinguished by the preference they give to the *AA* and *BB* bonds, compared to the *AB* bonds. A positive $\Delta V^M$ is noted for the homogeneous liquid, while for the heterogeneous range one may assume that weak bonding forces are displayed between the two stratified liquids as in the conditions of establishing the additivity rule. Hence the relative correspondence of the determined with the computed values within the limits of experimental precision.

### C. *Determination of the Viscosity*

The kinematic viscosity of the aluminium-indium alloy containing 19.85 at. per cent of aluminium and 80.15 per cent of indium was obtained by the oscillating method with a filled cylindrical crucible using the installation described in a former paper.[23]

Generally, the operating conditions have been similar to those of the density determination. To avoid the scattering of the results and to eliminate the introduction of correction terms regarding the viscosity of the protecting atmosphere, the viscosity measurements were carried out in a $10^{-4}$ Torr vacuum, the losses of indium through volatilization being small (of the milligram order).

The viscosity of the aluminium-indium alloy was computed by means of Svidkovski's[24] relationship. The important elements :

$\delta$ — the logarithmic decrement of the damped oscillations, and

---

[21] L. S. Darken and R. W. Gurry, "Physical Chemistry of Metals", London, McGraw-Hill, 1953, p. 238.

[22] O. J. Kleppa, "Liquid Metals and Solidification", Amer. Soc. Metals, Ohio, 1958, p. 60.

[23] St. Zămîrcă, N. Petrescu, I. Ganovici and L. Ganovici, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.,* **15**, 657 (1967).

[24] E. G. Svidkovski, "Nekotorye voprosy viazkosti resplavlennyh metallov", Gos. Izd. Tehn. Teoret. Literat., Moscow, 1955, p. 46.

$\tau$ — the oscillation period were determined experimentally with a $10^{-4}$ and $10^{-3}$ s precision

$$\nu = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K}{MR}\right)^2 \frac{\left(\delta - \frac{\tau}{\tau_0}\delta_0\right)^2}{\tau\sigma^2} \tag{7}$$

where $R$ is the radius of the crucible in cm, $K$ the moment of inertia of the empty torsional system in gcm², $M$ the mass of the alloy in $g$ and $\sigma =$

$$= 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right) - \frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2 - a + \frac{2nR}{H}\left[b - c\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)\right]$$

The temperature of the transition point corresponding to the chosen alloy was estimated from the equilibrium diagram and the viscosity was determined in a temperature range covering both domains : the homogeneous liquid and that of two layers.

The aspect of the temperature dependence of the logarithmic decrement of the damped oscillations (Fig. 2) is of a λ form, similar to that determined by Budde and Sauerwald for the flowing time in the viscosity measurements on the Bi-Zn and Pb-Zn systems by the horizontal capillary method. The peak of the curve corresponds to the temperature on the immiscibility line.

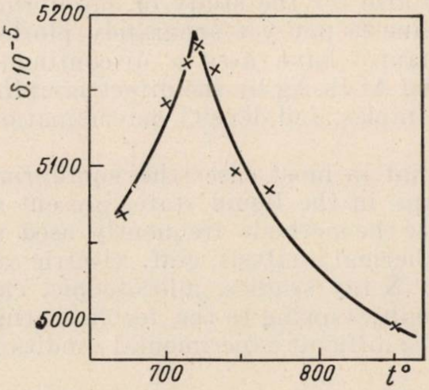


Fig. 2. — Temperature dependence of the logarithmic decrement of damped oscillations.

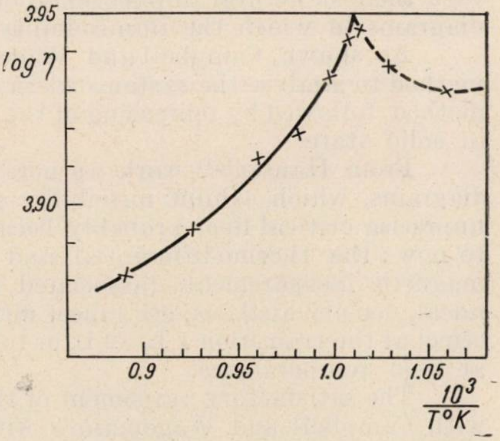


Fig. 3. — Temperature dependence of the dynamic viscosity of the aluminium-indium alloy.

The temperature dependence of the kinematic or dynamic viscosity shows an obvious discontinuity on passing from one domain to another.

In the two stratified liquids range the values of the viscosity are probably not the real ones as supplementary friction forces appear between the two layers, a fact which is not considered by Svidkovski's relation.

The representation $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$, however, brings out clearly a deviation from linearity in the domain of the homogeneous liquid, which points to important structural changes in the vicinity of the immiscibility.

The possible interpretation of this phenomenon pointed out by Reed and Taylor for organic liquids, and by Budde and Sauerwald for the metallic systems Bi-Zn and Pb-Zn is similar to that given by McLaughlin[25] and Ubbelohde[26] for the variation of the viscosity in the pre-freezing phenomenon. An "excess viscosity" probably exists, because in the vicinity of the transition temperature the liquid consists of atom clusters of $10^3$—$10^4$ atoms dimensions,[27] a sort of very finely divided emulsion as a preliminary to the gravitational segregation attended by separation into two stratified layers. It follows that near to the transition point the viscosity of the liquid increases through the greater dimension acquired by the "flowing unit", though owing to the volume of the positive excess we should have expected a decrease of the viscosity in accordance with Bacinski's relation.

## CONCLUSIONS

The variation of the density and viscosity for the alloys which exhibit miscibility gaps in the liquid state warrants the use of the respective methods not only for the purpose of determining the physical amounts with their structural implications, but also for the study of equilibrium diagrams in which the immiscibility line is not yet accurately plotted.

As shown, Campbell and Wagemann[13] have used a discontinuous method to analyse the systems Al-In and Al-In-Ag by the direct sampling method, followed by tempering of the samples, and density determinations in solid state.

From Hansen's[11] work we note that in most cases the equilibrium diagrams, which exhibit miscibility gaps in the liquid state, present an unprecise critical line, probably because the methods frequently used up to now : the thermodifferential and thermal analysis, emf, electric and magnetic measurements (associated to X-ray studies, microscopic, chemical, density analysis, etc.) meet difficulties owing to the feeble thermal effect at the transition 1 L→2 L, or to the difficult experimental conditions at high temperatures.

The satisfactory agreement of the data obtained in the present work with Campbell and Wagemann's with regard to the Al-In diagram confirms the fact that the precise viscosity and density measurements are direct continuous methods compelling recognition in the case of metallic systems with miscibility gap. They are used both to clear up their structural peculiarities and to set out the critical line on the equilibrium diagrams.

---

[25] E. McLaughlin and A. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 989 (1960).

[26] A. Ubbelohde, "Proc. General Motors Symposium on Liquids", Michigan, 1963, 1965, p. 229.

[27] A. A. Vertman, A. N. Samarin and A. M. Iacobson, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., OTN, Metall i topliv.*, **1960**, 17.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1019–1025 (1968)

# LIGHT SCATTERING IN CARBON DISULPHIDE-ALCOHOLS SYSTEMS

C. GHIȚĂ

Institute of Physics, Bucharest, Cal. Victoriei 114

*Received December 16, 1967*

The Rayleigh ratios and the depolarization factors of the scattered light were measured in the carbon disulphide-alcohols (ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol) systems. The part due to the concentration fluctuations was used to evaluate the excess free energy in these systems in every range of concentration. The anisotropic part of the scattered light was examined in terms of the molecular factor of the anisotropic light scattering given by the statistical-molecular theory.

A number of papers [1-5] have been devoted to the verification of the phenomenological theory of the light scattering in solutions, elaborated by Smoluchowski – Einstein [6,7] and developed by Raman, Kirkwood.[8,9] The verification was generally made, in binary systems, by comparing the experimental value of the Rayleigh ratio due to the concentration fluctuations with that obtained according to the relation :

$$R_c = \frac{\pi^2 M_2}{2N\lambda^4} \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)^2}{m_1 \frac{\partial \ln p_2}{\partial c}} \tag{1}$$

where

$R_c$ — the Rayleigh ratio corresponding to the concentration fluctuations,

$M_2$ — the molecular weight of the second component,

$p_2$ — the partial vapour pressure of the second component above the mixture,

---

[1] M. Destriau, R. Lochet and A. Rousset, *Compt. rend.*, **238**, 61 (1954).

[2] M. Giurgea, L. Ghiță and C. Ghiță, *Rev. Roum. Phys. Acad. RPR*, **7**, 5 (1962).

[3] L. Ghiță, *Rev. Roum. Phys. Acad. RPR*, **6**, 519 (1961).

[4] I. G. Slenkina and M. I. Sahparonov, "Termodinamica i stroenie rastvorov", Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscow, 1959, p. 239.

[5] D. J. Coumou and E. L. Mackor, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1726 (1964).

[6] M. Smoluchowski, *Ann. Physik*, **25**, 205 (1908).

[7] A. Einstein, *Ann. Physik*, **33**, 1275 (1910).

[8] C. V. Raman and K. R. Ramanathan, *Phil. Mag.*, **45**, 213 (1923).

[9] J. G. Kirkwood and R. J. Goldberg, *J. Chem. Phys.*, **18**, 54 (1950).

$m_1, m_2$ — the mass of the two components in the volume unit,
$c = m_2/m_1$ — the average concentration of the solution,
$\varepsilon$ — the dielectric constant of the mixture,
$N$ — Avogadro's number,
$\lambda$ — the wavelength of the incident beam.

As a direct consequence of the validity of the relation (1), there results the possibility to use the scattering data to calculate some thermodynamic magnitudes useful in the study of the solutions, such as activity coefficients and excess free energy.

Thus, knowing the values of $R_c$ and $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}$, one can obtain from the relation (1) by integration, the partial pressure $p_2$. A symmetrical relation can be used to obtain $p_1$. These two values permit to calculate the activity coefficients and the excess free energy.

Coumou[5] indicated a simpler method to calculate the activity coefficients. From the light scattering theory in multicomponent systems, elaborated by Kirkwood and Goldberg,[10] there results for the Rayleigh ratio $R_c$ in a binary system,

$$R_c = \frac{2\pi^2 kT}{\lambda^4} \cdot V x_1 \frac{\left(n \frac{\partial n}{\partial x_2}\right)^2}{\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}} \tag{2}$$

where

$V$ — the molar volume of the solution,
$T$ — the solution temperature in °K,
$k$ — Boltzmann's constant,
$x_1$, $x_2$ — the molar fractions of the two components,
$n$ — the refractive index of the solution,
$\mu_2$ — the chemical potential of the second component in solution.

The expression for the corresponding Rayleigh ratio in an ideal solution is in this case,

$$R_{\mathrm{id}} = \frac{2\pi^2}{N\lambda^4} V x_1 x_2 \left(n \frac{\partial n}{\partial x_2}\right)^2 \tag{3}$$

It is easy to show that

$$1 - \frac{R_{\mathrm{id}}}{R_c} = \frac{-x_2}{\mathfrak{R}T} \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2} = \frac{x_1 x_2}{\mathfrak{R}T} \frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1 \partial x_2} \tag{4}$$

where $\mu_2^E$ represents the excess chemical potential of the second component in the mixture and $g^E$ the molar excess free energy. As between $\mu_i^E$ and the activity coefficient $f_i$ there exists the relation $\mu_i^E = \mathfrak{R}\, T \ln f_i$, one obtains from (4),

$$1 - \frac{R_{\mathrm{id}}}{R_c} = -\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = -\frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} \tag{5}$$

---

[10] J. Cabannes, "La diffusion moléculaire de la lumière", Presses Univ. de France, Paris, 1929, p. 44.

The knowledge of $R_c$ and $R_{id}$ permits to determine, by graphical integration, the activity coefficients and the excess free energy,

$$g^E = \mathfrak{R}T \sum_i x_i \ln f_i \tag{6}$$

The anisotropic part of the light scattering, whose contribution to the total scattering in the case of the gases has been well established,[10] still constitutes a problem in the case of liquids or their mixtures.

The experiments performed in a series of liquids and mixtures have shown that the use of the Cabannes factor $\frac{6+6\Delta}{6-7\Delta}$ to calculate the anisotropic part of the light scattering, is valid too.

Among the theoretical attempts to interpret the anisotropic light scattering [11-13] the most general seems to be that given by Kielich.[13] On the basis of the statistical-molecular theory, Kielich obtains the expressions for the intensity and the depolarization factor $\Delta$ of the light scattered in multicomponent systems. These expressions contain the molecular factors $F_{is}$ and $F_{anis}$ accounting for the isotropic and anisotropic scattering, respectively. If the factor $F_{is}$ is eliminated in these relations, one falls upon a simple relation between the total Rayleigh ratio, the depolarization factor $\Delta$ and the molecular factor of the anisotropic light scattering $F_{anis}$,

$$R = \frac{8\pi^2(n^2+2)^2}{81\lambda^4 V} \cdot \frac{6+6\Delta}{5\Delta} \cdot F_{anis} \tag{7}$$

where $n$ is the refractive index of the solution and $V$ the molar volume.

This relation permits to evaluate the molecular factor $F_{anis}$ in the case of the systems far from ideality, case in which calculations are quite difficult for the time being. For gaseous multicomponent systems with noninteracting molecules, $F_{anis}$ results additively from the factors of their components.

In the present paper we proposed to study the light scattering in $CS_2-C_nH_{2n+1}OH(n = 2-5)$ systems, in order to calculate from the experimental data the excess free energy and implicitly to compare the experimental and theoretical data. The behaviour of the anisotropic part for these systems, in comparison with relatively simple systems, was examined too.

## EXPERIMENTAL

The studied liquids (*p.a.* products from U.C.B. — for $CS_2$ and B.D.H. — for alcohols) were freshly distilled before use and supplementary precautions were taken in order to remove the water, according to the methods indicated by Vogel.[14] The contents in water, determined

---

[11] H. Benoit and W. H. Stockmayer, *J. Phys. Rad.*, **17**, 21 (1956).

[12] A. D. Buckingham and M. J. Stephen, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 884 (1957).

[13] S. Kielich, *Acta Phys. Polonica*, **19**, 573 (1960).

[14] A. Vogel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", Longmans-Green, New York, 1956, p. 164—173.

by K. Fischer's method, were 0.005% for $CS_2$ and 0.1%, 0.02%, 0.025% and 0.01% for $C_nH_{2n+1}$ OH ($n = 2-5$) respectively.

The measurements of the unpolarized scattered light, at 25° and $\lambda = 546$ mμ, were carried out in a standard apparatus described in.[2]

As the receiver for the scattered light did not see over the incident beam edges, the refractive correction in $n^2$ was applied.[15]

The measurements were relative to the benzene as a standard liquid, for which we adopted $R = 16.3 \times 10^{-6}$ cm$^{-1}$ at 546 mμ and 25°.[16] The solutions studied were introduced into vacuum sealed glass cells, in cross-form, provided with a reservoir. The purification from dust was carried out by repeated distillation and cleaning. The concentrations were determined, immediately after the scattering measurements, by using the variation of the refractive index with the concentration. The density values necessary to calculate the molar volumes, were measured with a picnometer.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The columns 2—5 of the tables 1—4 give the values for the depolarization factor, the total Rayleigh ratio and its isotropic and anisotropic parts, respectively.

*Table 1*

$CS_2 - C_2H_5OH$
(1) (2)

| $x_2$ | $\Delta$ | $R_{tot} \times 10^6$ | $R_{is} \times 10^6$ | $R_{anis} \times 10^6$ | $g^E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.06 | 3.00 | 2.63 | 0.37 | 0 |
| 0.865 | 0.27 | 16.53 | 8.94 | 7.59 | 144 |
| 0.770 | 0.22 | 35.04 | 21.34 | 13.68 | 220 |
| 0.510 | 0.10 | 146.70 | 117.83 | 28.87 | 332 |
| 0.320 | 0.09 | 253.40 | 207.70 | 45.70 | 314 |
| 0.255 | 0.13 | 224.56 | 168.84 | 55.72 | 286 |
| 0.130 | 0.21 | 159.40 | 99.62 | 59.78 | 199 |
| 0.000 | 0.64 | 85.60 | 13.23 | 72.37 | 0 |

*Table 2*

$CS_2 - C_3H_7OH$
(1) (2)

| $x_2$ | $\Delta$ | $R_{tot} \times 10^6$ | $R_{is} \times 10^6$ | $R_{anis} \times 10^6$ | $g^E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.064 | 3.16 | 2.75 | 0.41 | 0 |
| 0.900 | 0.280 | 10.64 | 5.60 | 5.04 | 73 |
| 0.765 | 0.300 | 21.63 | 10.81 | 10.82 | 158 |
| 0.545 | 0.240 | 56.02 | 32.57 | 23.45 | 252 |
| 0.440 | 0.200 | 85.25 | 54.47 | 30.78 | 269 |
| 0.340 | 0.180 | 117.02 | 78.54 | 38.48 | 266 |
| 0.240 | 0.190 | 141.79 | 92.67 | 49.12 | 239 |
| 0.165 | 0.240 | 130.94 | 76.13 | 54.81 | 201 |
| 0.080 | 0.390 | 105.17 | 41.24 | 63.93 | 130 |
| 0.000 | 0.640 | 85.60 | 13.23 | 72.37 | 0 |

---

[15] J. J. Hermans and S. Levinson, *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 460 (1951).

[16] C. I. Carr and B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1616 (1950).

*Table 3*

$\underset{(1)}{CS_2} - \underset{(2)}{C_4H_9OH}$

| $x_2$ | Δ | $R_{tot} \times 10^6$ | $R_{is} \times 10^6$ | $R_{anis} \times 10^6$ | $g^E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.077 | 3.36 | 2.85 | 0.51 | 0.0 |
| 0.875 | 0.290 | 10.46 | 5.36 | 5.10 | 73.0 |
| 0.810 | 0.320 | 15.55 | 7.37 | 8.18 | 108.5 |
| 0.565 | 0.290 | 40.21 | 20.62 | 19.59 | 209.0 |
| 0.435 | 0.250 | 63.41 | 36.03 | 27.38 | 232.0 |
| 0.250 | 0.230 | 105.25 | 62.65 | 42.20 | 214.0 |
| 0.135 | 0.310 | 111.17 | 54.23 | 56.94 | 159.0 |
| 0.070 | 0.420 | 100.52 | 36.16 | 64.36 | 106.0 |
| 0.000 | 0.640 | 85.60 | 13.23 | 72.37 | 0.0 |

*Table 4*

$\underset{(1)}{CS_2} - \underset{(2)}{C_5H_{11}OH}$

| $x_2$ | Δ | $R_{tot} \times 10^6$ | $R_{is} \times 10^6$ | $R_{anis} \times 10^6$ | $g^E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.088 | 3.81 | 3.15 | 0.66 | 0 |
| 0.875 | 0.300 | 9.78 | 4.89 | 4.89 | 62 |
| 0.730 | 0.340 | 17.28 | 7.78 | 9.50 | 126 |
| 0.670 | 0.340 | 21.76 | 9.80 | 11.96 | 148 |
| 0.460 | 0.310 | 45.05 | 21.97 | 23.08 | 200 |
| 0.340 | 0.270 | 69.01 | 37.30 | 31.71 | 203 |
| 0.270 | 0.260 | 85.77 | 47.39 | 38.89 | 194 |
| 0.193 | 0.270 | 101.58 | 54.91 | 46.67 | 172 |
| 0.105 | 0.340 | 108.28 | 48.77 | 59.51 | 126 |
| 0.070 | 0.400 | 103.51 | 39.43 | 64.08 | 96 |
| 0.000 | 0.640 | 85.60 | 13.23 | 72.37 | 0 |

The graphic representation of the data for $R_c$, is given in figure 1.

The constants $R_c$ due to the concentration fluctuations were calculated by considering the isotropic scattering as the sum

$$R_{is} = R_c + R_d \qquad (8)$$

where the Rayleigh ratio $R_d$ corresponding to the light scattering on density fluctuations was approximated[2,5] to a linear function of $x_2$.

The relative decreasing, as well as the shifting of the light scattering maxima, point out clearly the importance of the fluctuations in concentration in these systems. A similar result was reported by Vuks[17] for nitrobenzene — alcohols and toluene—alcohols solutions.

The values of the excess free energy given in the column 6 from tables 1—4 were obtained by using the relations (5) and (6).

In the figure 2 a comparison is made, for the $CS_2-C_2H_5OH$ system,

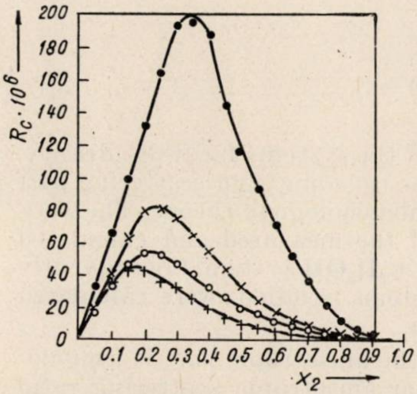


Fig. 1.—The Rayleigh ratio due to the concentration fluctuations, in $CS_2$-$C_nH_{2n+1}OH$ systems, in terms of the molar fraction $x_2$.

---

[17] M. F. Vuks and S. A. Osmanov, *Ukrain. fiz. Zhur.*, **12**, 258 (1967).

between the values of the excess free energy calculated from the scattering data (the continuous curve) and those obtained by Huet[18] from partial pressure measurements (the dotted curve). The difference between the two series of data is approximately 5% which represents a good agreement.

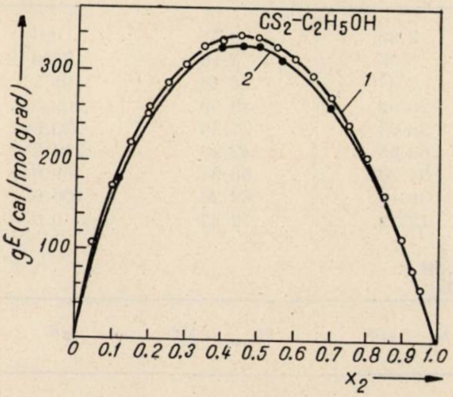


Fig. 2. — The excess free energy in the $CS_2$-$C_2H_5OH$ system, calculated from the light scattering data (1) and obtained from the partial vapour pressures measurements (2).

The Rayleigh ratios corresponding to the anisotropic scattering were evaluated by using the Cabannes factor. Starting from these, the molar anisotropic Rayleigh ratios were calculated. The drawing of the anisotropic scattering in terms of the molar Rayleigh ratio allowed to compare our data with those given by Coumou for the $CS_2-C_6H_{12}$ and $CS_2-CCl_4$ systems.[19] The values for $CS_2-C_nH_{2n+1}OH$ overlap very well on the curve reported by Coumou. There appears as quite general the fact that the molar anisotropic scattering is a monotonous function of the molar fraction, depending essentially on the values of the pure components, even for systems far from ideality as $CS_2-C_nH_{2n+1}OH$.

Another image of the anisotropic scattering can be obtained by calculating, according to the relation (7), the molecular factor of the anisotropic scattering. In the case of the systems studied by us, we find that $F_{anis}$ is well approximated by a straight line. This result permits to consider that in the case of complex systems, the molecular factor $F_{anis}$ does not exhibit a much too different behaviour from that of the gases, thus justifying the validity of the Cabannes factor for a large category of solutions.

## CONCLUSIONS

It was verified that even in the case of the systems far from ideality, with strong fluctuations of concentration, the isotropic light scattering part verifies well the relations given by the phenomenological theory. The verification was made by direct comparison of the measured and calculated values of the excess free energy for the $CS_2-C_2H_5OH$ system. Consequently the excess free energy for the other systems studied were calculated from the experimental light scattering data.

Unlike the isotropic light scattering, the anisotropic part is a monotonous function of concentration. The molar anisotropic scattering ratio of the mixture, appears as depending especially on the pure component

[18] J. Huet, R. Philippe and D. Bono, *Bull. Soc. Chim. belges*, **62**, 436 (1953).

[19] D. J. Coumou, J. Hijmans and E. L. Mackor, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2244 (1964).

values, the character of the interaction between the different molecules being not important. This fact is proved also by the calculation of the molecular anisotropic light scattering factors for the studied systems.

The author wishes to express his sincere thanks to Mrs. Prof. M. Giurgea for her interest throughout this investigation and for valuable discussions. The author is grateful to Mr. G. Hlevca for his help in the chemical part of this work.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1027–1034 (1968)

# CONTRIBUTION TO THE CHEMISTRY OF THE METATUNGSTIC ACID

RALUCA RIPAN and CLEOPATRA CALU

Academy of the Socialist Republic of Romania
Institute of Chemistry, Cluj, str. Donath nr. 59–65

*Received January 29, 1968*

The present work brings a contribution to the synthesis of the metatungstic acid by utilizing an ion exchange resin, namely Amberlite I.R.120 in the $H^+$ cycle. New data concerning the stability of the metatungstic anion both in solution and in solid state are elaborated. Thus the degradation of the metatungstic anion in solution under the action of $OH^-$ ions — slow process in which the metatungstic anion is in equilibrium either with the anion $[HW_6O_{21}]^{5-}$ at pH 6–7, or with the anion $WO_4^{2-}$ at $pH > 7.5$ is studied. In solid state, the expelling of the last water molecules, namely six for the metatungstic acid and three in the case of barium metatungstate, lead to the stepwise decomposition of the metatungstic anion.

Within our studies concerning the synthesis and properties of the metatungstic acid and of the metatungstates, a series of problems has been our concern : the unique dissociation of the metatungstic acid[1], the neutralization of this acid with various bases,[2] the stability of the respective anion depending on the pH, concentration and temperature of the solution [3–5] and the behaviour against the tetraphenylphosphonium chloride.[6]

In this paper, new data concerning the synthesis and the stability of the metatungstic anion $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ both in solution and in solid state are presented; especially the equilibria which are established in the decomposition of the anion in solution under the action of $OH^-$ as well as in the stepwise dehydration of the solid substance on heating are dealt with.

[1] R. Ripan and C. Liteanu, *Bul. Soc. Şt. Cluj*, **10**, 211 (1948).

[2] R. Ripan and C. Calu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 217 (1959).

[3] R. Ripan and Gh. Marcu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 209 (1959).

[4] R. Ripan, A. Duca and N. Calu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 7 (1960).

[5] R. Ripan and N. Calu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 45 (1961).

[6] R. Ripan and C. Calu, *Talanta*, **14**, 887 (1967).

## EXPERIMENTAL

### A. *Synthesis of the metatungstic acid*

In contrast with other methods quoted by the literature [7-12] we have synthetized the metatungstic acid by means of an ion exchange resin — Amberlite I.R. 120 in the $H^+$ cycle, in the following way :

Portions of the resin were added under stirring to an aqueous solution of $Na_2WO_4$ 2%, at 80° until the pH has reached the value 2.5. After a 20-minute stirring the solution of pH 2.5 was allowed to stay on a water bath for two hours. Then it was treated with barium chloride. The difficultly soluble secondary products were filtered off and from the solution barium metatungstate was obtained. In order to obtain the acid, the solution of the barium metatungstate, several times recrystallized, was passed through the resin in the $H^+$ cycle. From the effluent solution by evaporating in warm air stream, crystals of metatungstic acid were obtained.

### B. *The metatungstic acid in solution*

The interaction between $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ and the $OH^-$ ions, which proceeds by neutralization and degradation processes, has been pursued up to the final equilibria establishment, in an excess of base.

The components of these equilibria were separated by paper chromatography and then spectrophotometrically examined. At the same time, for the isolation of the metatungstic anion, the precipitation of the latter with tetraphenylphosphonium was used. In table 1 data concerning the behaviour of the metatungstic acid against $OH^-$ ions are listed : the variation of the pH of the solutions as well as the nondecomposed amounts of metatungstic anion, determined by precipitation with the tetraphenylphosphonium ion.

*Table 1*

**Results concerning the modification of the pH of the solutions and the precipitation of the metatungstic anion with tetraphenylphosphonium chloride depending on the amount of base added and on time**

| $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ :NaOH | Variation of the pH in time | | | | $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$pp.with$[(C_6H_5)_4P]$ Cl | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 6 days | 30 days | 60 days | 0 | 6 days | 30 days | 60 days |
| 1 : 0 | 2.90 | 2.90 | 2.90 | 2.90 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1 : 6 | 6.10 | 6.10 | 6.00 | 6.00 | 100 | 98.50 | 95.60 | 95.50 |
| 1 : 12 | 10.50 | 8.60 | 7.05 | 6.80 | 87.10 | 77.30 | 65.00 | 60.00 |
| 1 : 24 | 11 | 8.70 | 7.50 | 7.50 | 62.10 | 2.50 | — | — |
| 1 : 30 | 11 | 9.50 | 8 | 8 | 55 | — | — | — |

In figure 1 the degradation of the metatungstic anion in time and the variation of the pH of the solution are presented, in the system $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ : 12NaOH.

---

[7] C. Scheibler, *J. prakt. Chem.*, **83**, 301 (1961).
[8] M. Margueritte, *Ann. Chim. Phys.*, **17**, 477 (1846).
[9] H. Copaux, *Ann. Chim. Phys.*, **17**, 245 (1909).
[10] G. Jander, *Z. phys. Chem.*, **182**, 149 (1940).
[11] E. Schaefer, *Z. anorg. Chem.*, **38**, 177 (1904).
[12] V. Spitzin, *Z. anorg. Chem.*, **148**, 72 (1925).

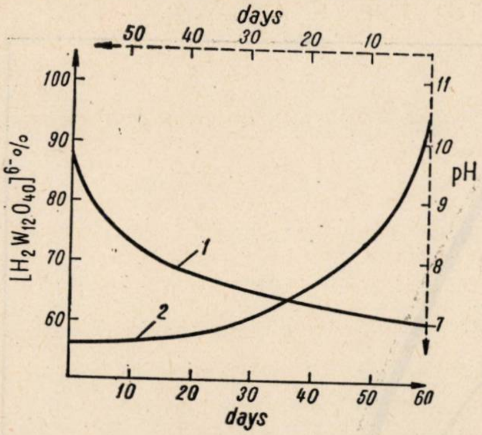


Fig. 1. — Variation in time of the pH of the solution and of the concentration in $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, for the system $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ : 12NaOH.

From the data presented in table 1 and figure 1 it can be seen that the degradation of the metatungstic anion begins after the sixth molecule of base has been added. For large amounts of base the degradation degree increases and equilibria are more rapidly established.

In figures 2 and 3, UV absorption spectra recorded for solutions of metatungstic acid with various base equivalents, up to 30, are given.

The analysis of the UV absorption spectra leads to conclusions similar to the above mentioned ones concerning the degra-

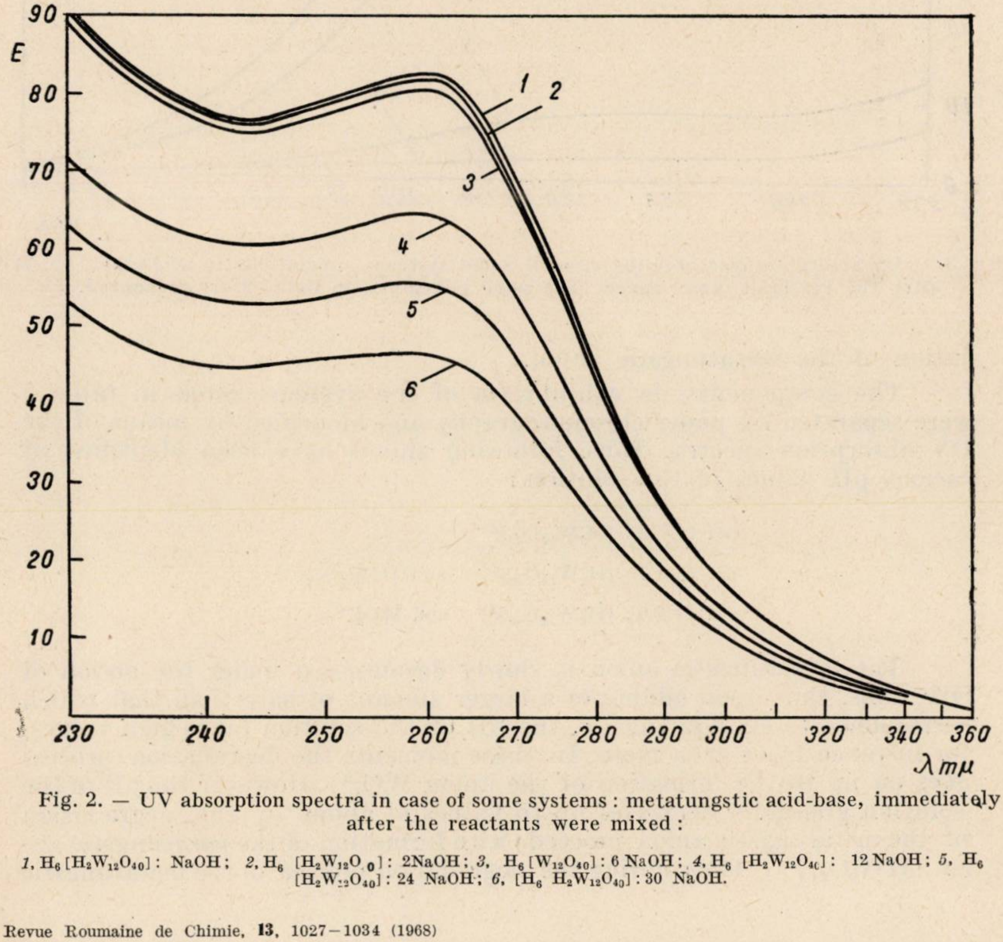


Fig. 2. — UV absorption spectra in case of some systems : metatungstic acid-base, immediately after the reactants were mixed :

*1*, $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ : NaOH ; *2*, $H_6$ $[H_2W_{12}O_{40}]$ : 2NaOH ; *3*, $H_6[W_{12}O_{40}]$ : 6 NaOH ; *4*, $H_6$ $[H_2W_{12}O_{40}]$ : 12 NaOH ; *5*, $H_6$ $[H_2W_{12}O_{40}]$ : 24 NaOH ; *6*, $[H_6$ $H_2W_{12}O_{40}]$ : 30 NaOH.

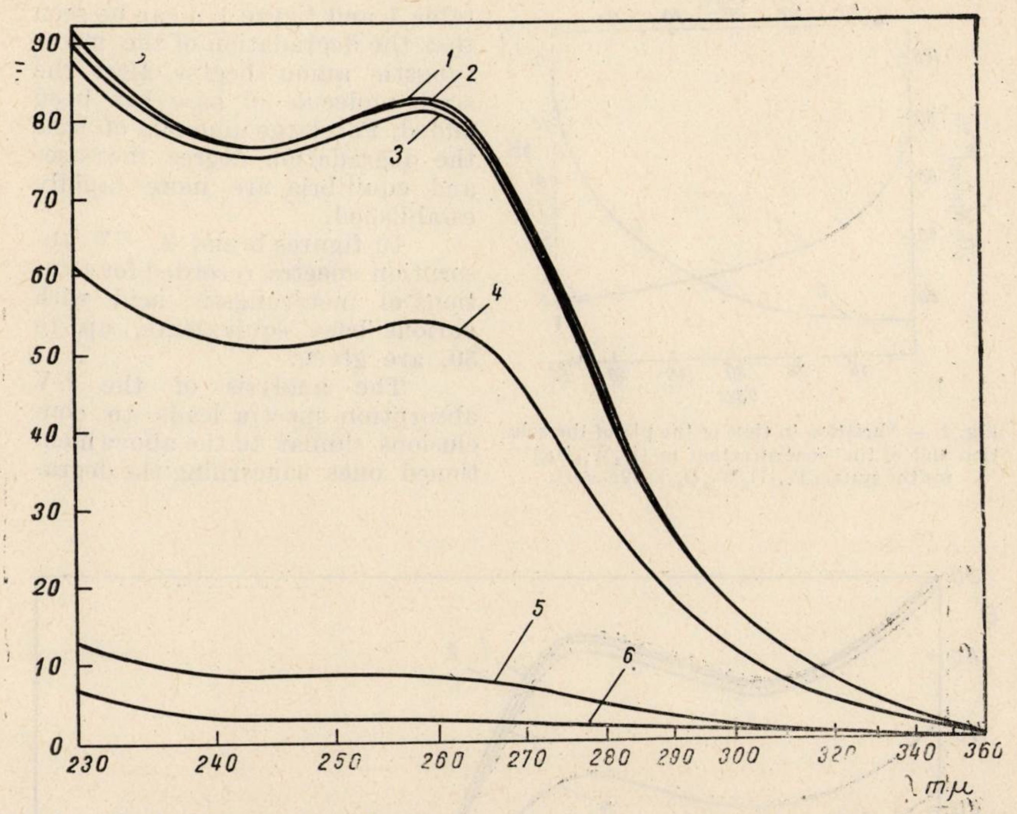


Fig. 3. — UV absorption spectra in the case of some systems: metatungstic acid-base, 60 days after the reactants were mixed. The same systems as in figure 2 are presented.

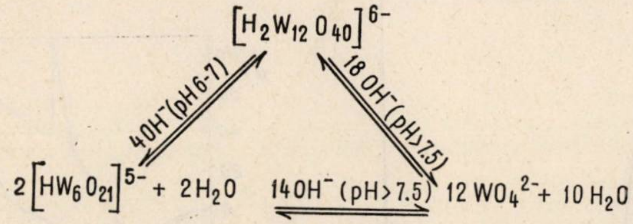
dation of the metatungstic anion.

The components, in equilibrium of the systems listed in table 1 were separated by paper chromatography and identified by means of the UV absorption spectra. Thus, following anions have been identified at various pH values of the solution:

pH 2 – 6 : $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$
pH 6 – 7 : $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ and $[HW_6O_{21}]^{5-}$
pH > 7.5 : $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ and $WO_4^{2-}$

The metatungstic anion is slowly decomposed under the action of $OH^-$ ions, thus upon adding of a larger amount of base than that which corresponds to six equivalents, the pH of the solution takes high values, for instance 11 or even more. In these moments the degradation process goes on up to the formation of the anion $WO_4^{2-}$. However the pH of the solution gradually decreases up to values of about 7; the degradation of the metatungstic anion proceeds with formation of the *para*tungstic anion $[HW_6O_{21}]^{5-}$. Thus during the degradation process of the metatungstic anion either the anions $WO_4^{2-}$ or the anions $[HW_6O_{21}]^{5-}$ are obtained depending on the pH of the solution.

The above mentioned equilibria may be represented by the following system of chemical equations :



### C. *The metatungstic acid and its barium salt in solid state*

A property of iso- and heteropolyacids as well as of their salts is crystallizing with a large number of water molecules — in some cases up to 33. The greatest part of the water molecules play the role of crystal water while a little part of them are closely related to the structure of the respective anions.

Numerous studies aimed at specifying the nature of the various water molecules with which the compounds of this class crystallize[13-21] were undertaken.

Our measurements were carried out for the purpose of establishing the nature of the water molecules with which the metatungstic acid and its barium salt crystallize as well as the stability and structure of the metatungstic anion during the dehydration process.

In order to elucidate this problem we have utilized the thermogravimetric and thermodifferential analysis, UV and IR absorption spectra, X-ray powder analysis as well as solubility and pH measurements and paper chromatography.

In figures 4 and 5, TGA and TDA curves, recorded for crystals of metatungstic acid and barium metatungstate are presented.

The TGA curves (fig. 4) both in the case of the metatungstic acid and of its barium salt revealed that the loss of the various water molecules takes place along three temperature ranges — as it is shown in table 2.

---

[13] J. F. Keggin, *Nature*, **131**, 908 (1933).

[14] E. Rode, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **119**, 953 (1958).

[15] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France*, **9**, 289 (1942).

[16] V. I. Spitzin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **108**, 1088 (1956).

[17] A. A. Babushkin, G. N. Kuknevich, I.F. Berezkina and V.Spitzin, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 823 (1959).

[18] E. A. Nichitina, *Zhur. Obshchei Khim.*, **26**, 621 (1956).

[19] G. Schott and C. Horzderf, *Z. anorg. Chem.*, **288**, 15 (1956).

[20] F. Schwarzman, *Naturwiss.*, **50**, 519 (1963).

[21] O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltji and E. schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 725 (1965).

The thermic effects revealed by the TDA curves (fig. 5) are in agreement with the thermogravimetric data.

The structural modifications in the metatungstic anion from the analysed substances obtained by expelling various water molecules, were investigated on a series of samples dehydrated at various temperatures, indicated by the TGA curves, by means of the IR absorption spectra and in the case of the barium metatungstate also by means of the X-ray powder analysis, figures 6, 7 and 8.

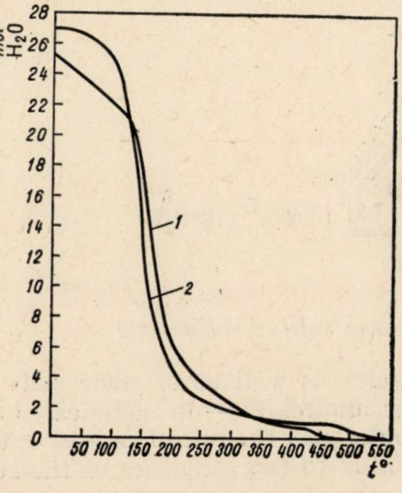


Fig. 4. — TGA curves of metatungstic acid (1) and of barium metatungstate (2).

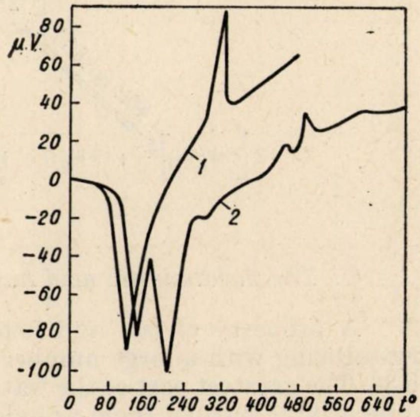


Fig. 5. — TDA curves of metatungstic acid (1) and of barium metatungstate (2).

*Table 2*

**Dehydration of the metatungstic acid and of the barium metatungstate depending on temperature**

| Polytungstate | I | | II | | III | | Total water molecules |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | °C | water molecules/ one mol. polytungstate | °C | water molecules/ one mol. polytungstate | °C | water molecules/ one mol. polytungstate | |
| $H_6 [H_2W_{12}O_{40}]$ aq | <160 | 19 | 160–400 | 5 | 400–450 | 1 | 25 |
| $Ba_3 [H_2W_{12}O_{40}]$ aq | <120 | 24 | 220–460 | 2 | 460–520 | 1 | 27 |

The IR absorption spectra are given for the low wave number range, since here are to be found the structural characteristics of the isopolytungstates[21] — the band at 970—700 $cm^{-1}$ being the most resistant during the dehydration. Both the IR spectra and the X-ray patterns (figs. 6, 7 and 8) revealed that the elimination of the water molecules indicated by the first range of the ATG curve (table 2) does not affect the structure of the metatungstic anion, while the elimination of the water molecules

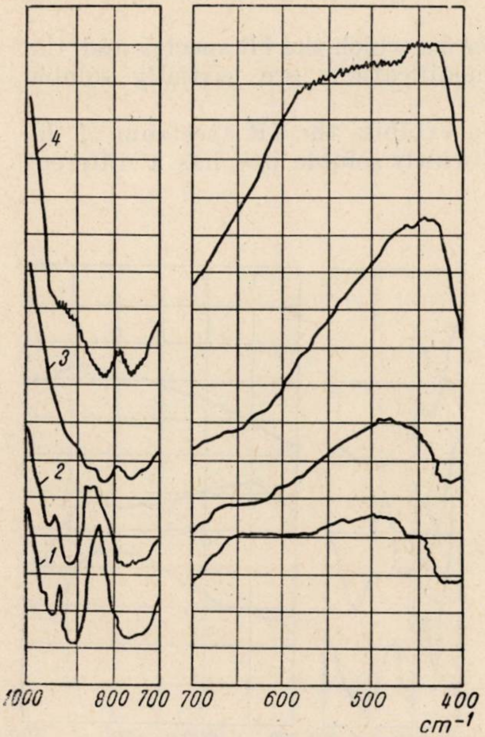


Fig. 6. — IR absorption spectra of metatungstic acid at various dehydration degrees, and of $WO_3$ *p.a.*

*1*, non-dehydrated; *2*, dehydrated at 200°; *3*, dehydrated at 350°; *4*, $WO_3$ *p.a.*

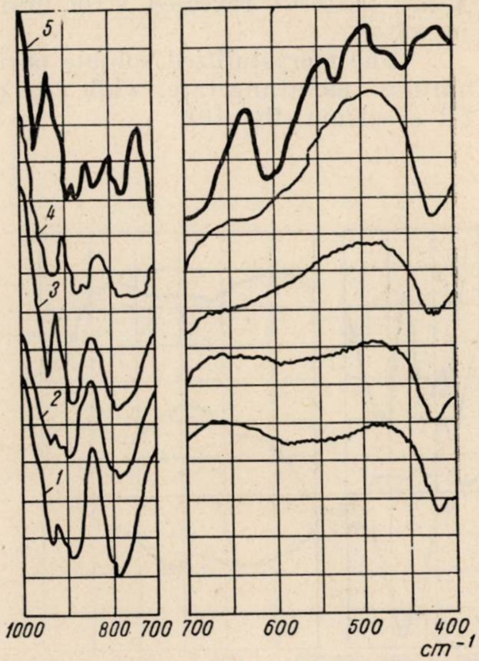


Fig. 7. — IR absorption spectra of barium metatungstate at various dehydration degrees;

*1*, non-dehydrated; *2*, dehydrated at 200°; *3*, dehydrated at 300°; *4*, dehydrated at 600°.

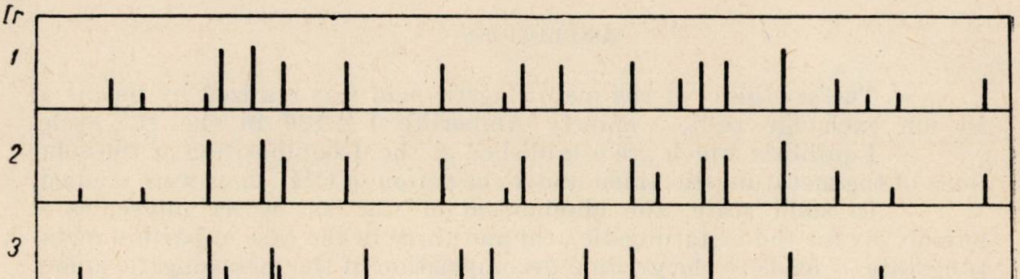


Fig. 8. — *X*-ray powder diffraction patterns of barium metatungstate at various dehydration degrees;

*1*, non-dehydrated; *2*, dehydrated at 200°; *3*, dehydrated at 300°; *4*, dehydrated at 600°.

indicated by the ranges 2 and 3 result in gradual modifications of the structure.

The barium metatungstate samples for which the IR spectra and the X-ray patterns revealed structural modifications are partially soluble in water.

The recrystallized soluble portion exhibits the IR spectrum of the barium metatungstate, while the difficultly soluble one has a different IR spectrum (fig. 10).

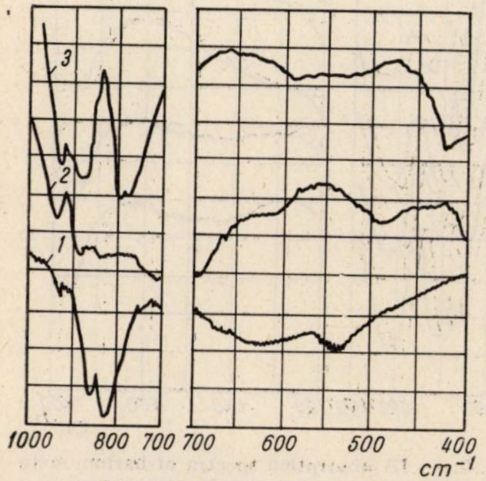


Fig. 9. — IR absorption spectra of: *1*, natrium tungstate; *2*, natrium paratungstate; *3*, natrium metatungstate

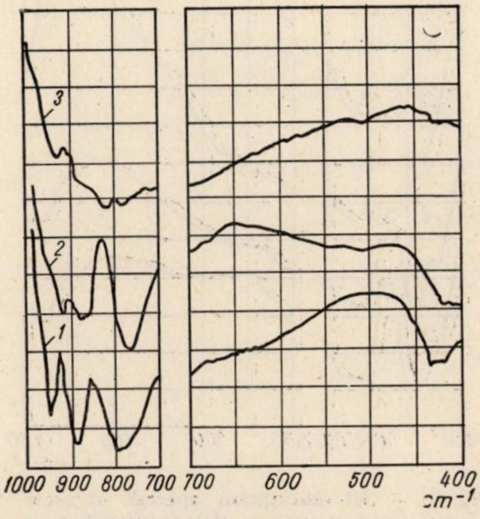


Fig. 10. — IR absorption spectra of various products obtained by dehydration of barium metatungstate at 300°. *1*, integral product; *2*, product soluble in water; *3*, product insoluble in water.

## CONCLUSIONS

— The synthesis of the metatungstic acid was realized by means of an ion exchange resin — namely Amberlite I R 120 in the $H^+$ cycle.

— Equilibria which are established at the decomposition of the solutions of the metatungstic anion under the action of $OH^-$ ions were studied.

— In solid state, the elimination of the last water molecules — namely six for the metatungstic acid and three in the case of barium metatungstate — leads to the gradual decomposition of the metatungstic anion.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1035–1041 (1968)

# SUR LES VANADATES. XV

## LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DES COMPOSÉS $Na_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5 \ (0 < x \leqslant 1)$

C. MIREL, D. LUPU, ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI et C. LITEANU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, 59–65 str. Donath

*Reçu le 13 décembre 1967*

Les susceptibilités spécifiques ($\chi_g$) des composés $Na_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5 \ (0 < x \leqslant 1)$ entre 90–300°K et 5 200–7 500 Gs ont des valeurs entre 1,60–8,60.$10^{-6}$ uém. Dans l'intervalle de température donné les composés de la phase β ($0,20 < x < 0,40$) répondent à la loi de Curie-Weiss, avec la constante θ négative. Les composés de la phase β′ ($0,50 < x < 0,70$) présentent des interactions antiferromagnétiques marquées par le point de Néel ($T_N$) à 160°K environ. La phase α′ ($0,80 < x < 0,90$) se révèle par un antiferromagnétisme plus fort : $T_N$ à 220–240°K environ. La susceptibilité magnétique du produit avec le $x$ d'environ 1,00, variable en fonction de l'intensité du champ et sans le point de Néel, dans l'intervalle de température étudié, suggère l'apparition d'une nouvelle phase.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des composés $Na_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5$, jusqu'ici c'est seulement la susceptibilité magnétique de la phase β, avec $x$ entre 0,24–0,34, qui a été étudiée, par Sienko et ses collaborateurs,[1,2] ainsi que par Kohlmuller et Engel,[3] ces derniers lors de l'étude magnétique des systèmes pseudo-binaires $V_2O_5 - M^I VO_3$ ($M^I$ = Li, Na, K). Hagenmuller et ses collaborateurs ont examiné les séries analogues de lithium et d'argent.[4]

Le but du présent travail a été d'établir l'existence et la nature de l'interaction des centres paramagnétiques dans les composés du système $Na_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5 \ (0 < x \leqslant 1)$ — interaction qui devait nécessairement apparaître avec l'augmentation de la concentration en $V^{4+}$ — ainsi que d'obtenir de nouvelles caractéristiques distinctives, cette fois-ci magnétiques, pour les différentes phases du système.

On a étudié le comportement magnétique, entre 90–300°K, de quelques représentants des domaines mono- et biphasiques du systè-

---

[1] M. J. Sienko et I. B. Sohn, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1369 (1966).

[2] J. H. Perlstein, Ph. D. thesis, Cornell University, 1967.

[3] R. Kohlmuller et W. Engel, *Rev. Chim. minérale*, **2**, 311 (1965).

[4] P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Materials Research Bulletin*, **1**, 45 (1966).

me.[5,6] Le tableau 1 indique la composition chimique et celle phasique des produits étudiés. Les susceptibilités spécifiques ( $\chi_g$) mesurées et les valeurs de la susceptibilité et du moment magnétique calculées par l'ion $V^{4+}$ sont figurées aux tableaux 2 et 3.

*Tableau 1*

**Composition des produits**

| Produit | Echantillons en poudres (granulation $<0,1$ mm) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Composition chimique | | | | Phase * |
| | $Na^+$ | $V^{4+}$ | $V^{5+}$ | $O^{2-}$ | |
| (0,20) | 0,19 | 0.24 | 1,76 | 4,97 | $\alpha + \beta$ |
| (0,33) | 0,37 | 0,39 | 1,61 | 4,98 | $\beta$ |
| (0,50) | 0,59 | 0,53 | 1,47 | 5,03 | $\beta + \beta'$ |
| (0,66) | 0,67 | 0,63 | 1,37 | 5,02 | $\beta'$ |
| (0,70) | 0,72 | 0,69 | 1,31 | 5,01 | |
| (0,80) | 0,84 | 0,83 | 1,17 | 5,00 | $\alpha'$ |
| (0,90) | 0,87 | 0,92 | 1,08 | 4,98 | |
| (1,00) | 1,03 | 0,95 | 1,05 | 5,04 | |

* Données cristallographiques. [5]

Dans l'évaluation des susceptibilités par $V^{4+}$ ($\chi_M$) on a considéré seulement les termes correctifs dus au diamagnétisme.[2] Les valeurs données par Selwood et Sienko[1] pour les $Na^+$, $V^{4+}$, $V^{5+}$, $O^{2-}$ sont respectivement $-5$, $-7$, $-4$, $-9,8.10^{-6}$.

La varition thermique de la susceptibilité des produits (0,20) et (0,33) suit la loi de Curie-Weiss, $\chi_M = C/T - \theta$ (fig. 1) avec une constante $\theta$ négative (environ $-160$°K). Dans l'étude magnétique sur quelques composés de la phase $\beta$, Sienko et Sohn[1] n'ont pas trouvé le point de Néel, correspondant à des interactions antiferromagnétiques attendues en vertu du $\theta$ négatif, quoiqu'ils aient effectué des mesures sous 90°K, jusqu'à environ 1,5° K ; ils ont expliqué l'allure des courbes de la variation thermique de la susceptibilité par le phénomène de ferromagnétisme faible. Une nouvelle explication est celle donnée par Perlstein dans un ouvrage plus récent [2] en vertu du scindement des niveaux énergétiques du $V^{4+}$ ($d^1$) dû à la symétrie du champ cristallin et au couplage spin—orbite. Cependant la faible variation de la susceptibilité, en fonction de l'intensité du champ, observée, toujours par Sienko et Sohn dans l'ouvrage ci-dessus,[1] à de très basses températures est caractéristique au comportement des ferroaimants autour du point de transition. La diminution du moment

---

[5] A. Hardy, A. Casalot, J. Galy et M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. France*, **4**, 1056 (1965).

[6] I. Lukács, C. Strusievici, E. Weissmann et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 993 (1967).

*Tableau 2*

**Susceptibilité magnétique des produits**

| Produit | Température (°K) | $\chi_g \times 10^6$ uém | $\chi_M \times 10^6$ uém | $\mu_{eff}^*$ (MB) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (0,20) | 91 | 3,17 | 2679 | 1,39 |
| | 127 | 2,68 | 2304 | 1,53 |
| | 158 | 2,30 | 2012 | 1,59 |
| | 184 | 2,17 | 1912 | 1,66 |
| | 207 | 1,92 | 1721 | 1,69 |
| | 230 | 1,82 | 1642 | 1,74 |
| | 252 | 1,77 | 1604 | 1,80 |
| | 294 | 1,61 | 1479 | 1,87 |
| (0,33) | 97 | 3,87 | 2038 | 1,26 |
| | 124 | 3,42 | 1820 | 1,35 |
| | 157 | 3,10 | 1664 | 1,54 |
| | 183 | 2,81 | 1523 | 1,50 |
| | 209 | 2,71 | 1474 | 1,57 |
| | 227 | 2,55 | 1395 | 1,60 |
| | 255 | 2,36 | 1303 | 1,64 |
| | 295 | 2,14 | 1195 | 1,68 |
| (0,50) | 97 | 2,38 | 996 | 0,88 |
| | 112 | 2,51 | 1043 | 0,97 |
| | 130 | 2,62 | 1085 | 1,06 |
| | 139 | 2,73 | 1124 | 1,12 |
| | 153 | 2,86 | 1174 | 1,20 |
| | 165 | 2,84 | 1166 | 1,24 |
| | 185 | 2,73 | 1124 | 1,29 |
| | 206 | 2,60 | 1077 | 1,33 |
| | 231 | 2,49 | 1036 | 1,38 |
| | 246 | 2,37 | 992 | 1,40 |
| | 266 | 2,35 | 985 | 1,45 |
| | 295 | 2,24 | 943 | 1,50 |
| | 324 | 2,20 | 930 | 1,56 |
| | 356 | 1,98 | 847 | 1,56 |
| | 376 | 1,86 | 804 | 1,56 |
| (0,66) | 94 | 2,74 | 925 | 0,84 |
| | 115 | 2,88 | 968 | 0,95 |
| | 134 | 2,89 | 970 | 1,03 |
| | 150 | 2,93 | 983 | 1,09 |
| | 166 | 2,90 | 973 | 1,14 |
| | 188 | 2,85 | 958 | 1,20 |
| | 217 | 1,68 | 906 | 1,26 |
| | 246 | 2,47 | 843 | 1,29 |
| | 296 | 2,33 | 800 | 1,38 |
| | 324 | 2,21 | 764 | 1,41 |

*Tableau 2 (suite)*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| (0,70) | 101 | 2,72 | 872 | 0,84 |
| | 130 | 2,77 | 887 | 0,96 |
| | 144 | 2,80 | 895 | 1,02 |
| | 158 | 2,89 | 920 | 1,08 |
| | 170 | 2,87 | 916 | 1,12 |
| | 184 | 2,79 | 893 | 1,15 |
| | 205 | 2,75 | 881 | 1,20 |
| | 230 | 2,67 | 858 | 1,26 |
| | 248 | 2,62 | 843 | 1,30 |
| | 294 | 2,55 | 823 | 1,40 |
| (0,80) | 96 | 2,43 | 665 | 0,72 |
| | 127 | 2,47 | 675 | 0,83 |
| | 159 | 2,53 | 689 | 0,94 |
| | 184 | 2,59 | 703 | 1,02 |
| | 196 | 2,67 | 723 | 1,06 |
| | 206 | 2,68 | 725 | 1,09 |
| | 217 | 2,69 | 728 | 1,13 |
| | 240 | 2,65 | 718 | 1,17 |
| | 263 | 2,62 | 710 | 1,23 |
| | 296 | 2,59 | 703 | 1,29 |
| (0,90) | 99 | 2,07 | 523 | 0,58 |
| | 126 | 2,09 | 527 | 0,70 |
| | 166 | 2,24 | 560 | 0,86 |
| | 185 | 2,37 | 587 | 0,94 |
| | 203 | 2,45 | 605 | 0,99 |
| | 216 | 2,46 | 608 | 1,03 |
| | 238 | 2,45 | 605 | 1,08 |
| | 248 | 2,45 | 605 | 1,10 |
| | 269 | 2,43 | 601 | 1,14 |
| | 292 | 2,42 | 599 | 1,19 |

* $\mu_{eff} = 2{,}839 \sqrt{\chi_M \cdot T}$ .

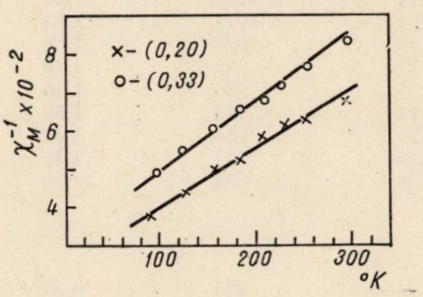
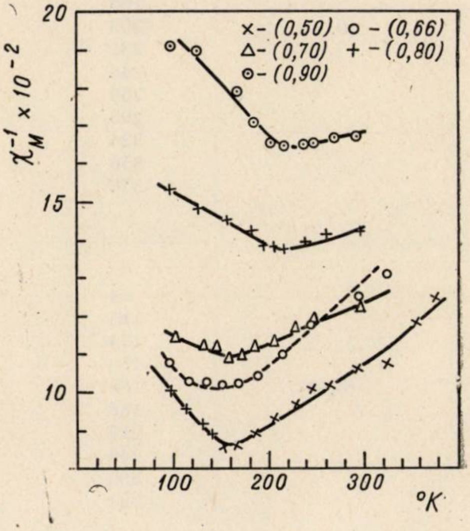


Fig. 1.—Courbes $\chi_M^{-1}$ vs. $T$ des produits.

Fig. 2.—Courbes $\chi_M^{-1}$ vs. $T$ des produits. →



magnétique en fonction de la concentration en $V^{4+}$ (tabl. 2) suggère aussi l'existence d'échange entre les centres paramagnétiques dans la phase β.

Les courbes $\chi_M^{-1}$ vs. T (fig. 2) des produits (0,50), (0,66) et (0,70) qui appartiennent aux domaines bi- et monophasiques (β + β′) et (β′) du système présentent des minima aux températures d'environ 160°K. Vu que la phase β n'a pas de point de Néel dans cet intervalle, le minimum observé est caractéristique de la phase β′ et marque les interactions anti-

*Tableau 3*

**Susceptibilité magnétique du produit (1,00)**

| Température (°K) | H (Gs) | $\chi_g \times 10^7$ uém | $\chi_M \times 10^7$ uém | $\mu_{eff}$ (MB) |
|---|---|---|---|---|
| 88 | 5200 | 8,59 | 1932 | 1,17 |
| | 6600 | 7,58 | 1713 | 1,13 |
| | 7500 | 6,92 | 1570 | 1,05 |
| 113 | 5200 | 8,53 | 1921 | 1,32 |
| | 6600 | 7,43 | 1680 | 1,24 |
| | 7500 | 6,75 | 1535 | 1,18 |
| 128 | 5200 | 8,31 | 1872 | 1,39 |
| | 6600 | 7,35 | 1664 | 1,31 |
| | 7500 | 6,63 | 1509 | 1,25 |
| 140 | 5200 | 8,14 | 1838 | 1,44 |
| | 6600 | 7,35 | 1664 | 1,37 |
| | 7500 | 6,68 | 1520 | 1,31 |
| 170 | 5200 | 8,02 | 1818 | 1,57 |
| | 6600 | 7,18 | 1628 | 1,49 |
| | 7500 | 6,61 | 1502 | 1,43 |
| 196 | 5200 | 8,03 | 1810 | 1,69 |
| | 6600 | 7,10 | 1610 | 1,59 |
| | 7500 | 6,60 | 1501 | 1,54 |
| 221 | 5200 | 7,95 | 1794 | 1,79 |
| | 6600 | 7,05 | 1599 | 1,68 |
| | 7500 | 6,55 | 1490 | 1,63 |
| 243 | 5200 | 7,90 | 1784 | 1,87 |
| | 6600 | 6,90 | 1567 | 1,75 |
| | 7500 | 6,50 | 1480 | 1,70 |
| 296 | 5200 | 7,84 | 1772 | 2,06 |
| | 6600 | 6,87 | 1562 | 1,93 |
| | 7500 | 6,31 | 1438 | 1,85 |

ferromagnétiques qui se manifestent dans les composés de cette phase. La diminution des valeurs du moment magnétique en fonction de la concentration en $V^{4+}$ des produits donne aussi des indications sur les interactions des ions paramagnétiques. La dépendance de la susceptibilité magnétique de l'intensité du champ n'a pas été observée au-dessous du point de transition probablement parce que les mesures ont été effectuées à des intensités de champ trop peu différentes 5 200—6 600—7 500 Gs et aussi dans un intervalle de température limité autour du point de Néel. De même on n'a pas eu des mesures suffisantes au-dessus du domaine de transition pour obtenir les valeurs de θ.

Pour les produits (0,80) et (0,90) les données de la susceptibilité indiquent une température de Néel à 220—240°K environ, différente de celle des produits précédents, caractérisant un composé dans lequel les interactions antiferromagnétiques sont plus fortes. Ce fait est en bonne concordance avec les données cristallographiques[5] et celles de la conductivité électrique[6] sur l'existence de la phase α' dans ce domaine. Le moment magnétique décroît aussi dans ce cas avec la concentration en $V^{4+}$.

En ce qui concerne le produit (1,00), celui-ci ne présente pas le point de Néel dans l'intervalle étudié et sa susceptibilité décroît avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique (fig. 3). Cette anomalie, propre surtout à des cristaux à basse symétrie, implique l'existence des interactions antiferromagnétiques entre les ions paramagnétiques des sous-réseaux et simultanément des échanges ferromagnétiques interréticulaires.[7] L'apparition des interactions ferromagnétiques peut être expliquée par le superéchange de corrélation (« correlation superexchange ») dans le cas des interactions de 90° cation—anion—cation lesquelles, pour les ions

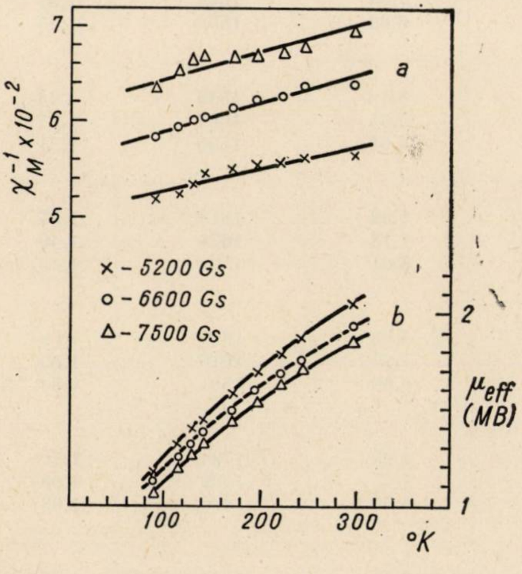


Fig. 3.—Courbes (a) $\chi_M^{-1}$ vs. $T$ et courbes (b) $\mu_{eff}$ vs. $T$ du produit (1,00).

---

[7] B. N. Figgis et J. Lewis, « Progress in Inorganic Chemistry », Vol. 6, éd. F. A. Cotton, Interscience Publishers, New York—Londres—Sydney, 1964, p. 97.

de configuration électronique $d^1$ , sont sensibles à la variation des distances entre les cations.[8]

D'après les données cristallographiques [5] le produit (1,00) doit contenir la même phase $\alpha'$ que les produits (0,80) et (0,90) ; cependant les propriétés magnétiques ainsi que celles électriques,[6] différentes des propriétés des produits (0,80) et (0,90), semblent indiquer que le produit (1,00) contient une phase nouvelle.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les échantillons ont été préparés et analysés d'après les méthodes décrites dans un ouvrage précédent.[6] Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées d'après la méthode de Faraday, l'intensité du champ magnétique étant entre 5 000—8 000 Gs. Les analyses thermomagnétiques ont été menées entre 90—300°K, le fluide réfrigérant était l'azote liquide. L'étalonnage a été effectué à l'aide du $Hg[Co(CNS)_4]$ (*p.a.* Merck)[9] avec $\chi_g = 16,44\ (\pm 0,08).10^{-6}$.

Dans ces conditions la précision de la détermination des susceptibilités est de l'ordre de $\pm$ 2%.

---

[8] J. B. Goodenough, « Magnetism and the Chemical Bond », Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York—Londres, 1963, p. 190.

[9] B. N. Figgis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4190.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1035—1041 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1043–1049 (1968)

# PRÉCIPITATION PAR CÉMENTATION DE L'OR EN SOLUTIONS ACIDES

S. TĂTARU

Section des recherches technologiques pour métaux rares, Bucarest,
Şoş. Măgurele

*Reçu le 24 avril 1967*

**On présente le résultat des recherches sur la précipitation de l'or en solution de thio-urée acidulée avec de l'acide chlorhydrique. On a déterminé la concentration optimale de l'acide en solutions et la consommation de plomb métallique en fonction de la granulation de celui-ci en établissant que l'étendue de la surface du métal non noble en contact avec la solution aurifère a un rôle important dans la précipitation quantitative de l'or. On a établi les quantités nécessaires de plomb pour la précipitation quantitative de l'or. Le procédé peut être utilisé aussi pour l'analyse de l'or en solution.**

L'or est précipité à partir des solutions de cyanure qui résultent du traitement hydrométallurgique des matières premières aurifères à l'aide du zinc

$$2Au(CN)_2^- + Zn = Zn(CN_4)^{2-} + 2Au\downarrow \qquad (1)$$

L'argent dissous par les solutions de cyanure alcalin précipite d'après une réaction analogue.

Le précipité résultant qui contient l'excès de zinc, de l'or et de l'argent et parfois de l'hydroxyde de zinc est traité le plus souvent avec de l'acide sulfurique, après quoi les métaux précieux restés en état solide sont soumis à l'affinage par électrolyse.[1,2]

Outre la précipitation par le zinc, on a essayé et même utilisé à l'échelle industrielle, l'adsorption de l'or des solutions de cyanure à l'aide du charbon actif [3] et les essais de précipitation à l'aide des échangeurs d'ions ont été vérifiés dans la phase semi-industrielle.[4-6]

---

[1] I. N. Plaksin, « Metallurghia blagorodnych metallov », Metallurghizdat, Moscou, 1958, 311 p.

[2] « Cianyding Gold and Silver Ores », Macmilan, Londres, 1921, 85 p.

[3] « Silver from Cyanide Solutions on Charcoal » Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1927, 101 p.

[4] F. H. Burstall, P. I. Forrest, N. F. Kember et R. A. Wells, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1648 (1935).

[5] J. Davison, F. O. Read, F. D. L. Noakes et T. V. Arden, *Bull. Inst. of. Min. and Met.*, **1961**, 651.

[6] S. A. Tătaru, « Avtoreferat dissertatzii ». MISIS, Moscou, 1962.

Néanmoins la précipitation avec du zinc est pour l'instant le seul procédé utilisé à une large échelle industrielle pour la séparation de l'or des solutions alcalines de cyanures.

La précipitation avec du zinc présente toutefois le désavantage d'être inefficace dans le cas des solutions ayant une composition chimique complexe, résultant du traitement de certains minerais contenant des éléments solubles dans du cyanure. Dans ces cas on peut appliquer la cémentation des métaux précieux à l'aide de la poudre d'aluminium

$$2NaAg(CN)_2 + 4NaOH + 2Al = 4NaCN + 2Ag + Na_2Al_2O_4 + 2H_2 \quad (2)$$

Ainsi qu'on peut observer dans la réaction (2) la cémentation par l'aluminium permet de régénérer le cyanure qui peut être recirculé à la lixiviation, fait qui se reflète positivement sur l'aspect économique ; toutefois à l'opposé de la cémentation par le zinc qui a une très bonne cinétique, la cémentation par aluminium découle très lentement ce qui fait qu'elle soit appliquée très rarement.

En général les procédés de précipitation de l'or des solutions acides par cémentation ne sont pas connus étant donné qu'il n'existe pas de procédés technologiques de traitement des minerais aurifères par voie acide. Une exception est constituée par la précipitation électrolytique de l'or en solution d'acide chlorhydrique en utilisant des anodes d'or brut qui sont raffinées en vue d'obtenir de l'or fin.[7]

On s'est proposé de déterminer certaines conditions de cémentation de l'or des solutions acides de thio-urée qui peuvent résulter à la suite de la dissolution de l'or en ce réactif.[8]

Le choix du plomb a été déterminé par la possibilité du traitement du limon de métaux précieux en plomb par le procédé connu de coupellation avec l'obtention de métal pur ou d'alliage doré.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les recherches ont eu lieu en utilisant des solutions obtenues par la dissolution de l'or en solution chlorhydrique de thio-urée, ainsi que de la solution résultant à la suite de l'élution de l'or des résines échangeuses d'ions bases fortes, à l'aide de la thio-urée en solution acide.[6]

Le plomb pour la cémentation a été utilisé sous forme de poudre de différentes granulations, ainsi que sous forme de copeaux résultant du découpage de feuilles de plomb laminées ayant une épaisseur d'un millimètre. Le plomb utilisé a été purifié de tout argent, chaque partie du métal étant contrôlée par docimasie.

La mise en contact du plomb avec les solutions aurifères a été faite dans des conditions statiques et dynamiques. La mise en contact statique a été effectuée en agitant la solution aurifère avec des portions déterminées de poudre de plomb, et la mise en contact dynamique a été réalisée en filtrant la solution aurifère dans les colonnes Johns sur un lit fixe de copeaux de plomb.

La surface spécifique qui joue un rôle important dans les processus de cémentation a été déterminée dans chaque cas à part. Dans le cas des copeaux on a considéré que la surface du plomb est égale à celle de la feuille de plomb de laquelle on est parti, en admettant que la surface nouvellement créée par le découpage de celle-ci est négligéable étant donné l'épaisseur réduite de la feuille de plomb.

---

[7] G. Eger, « Affinazh blagorodnych metallov electrolizom », Tsvetmetizdat, Moscou, 1932, 72 p.

[8] A. I. Beilin, Al. Sinelnikova et I. N. Plaksin, Avtorskoje U.R.S.S. patent, 129 333, 1960.

La surface spécifique de la poudre de plomb de différentes granulations a été déterminée selon la formule

$$s = \frac{\alpha}{\gamma \cdot d}$$

où

$s$ = la surface spécifique en $cm^2/g$;
$\alpha$ = la constante, dans le cas présent = 6 (granules sphériques);
$\gamma$ = le poid spécifique du plomb, 11,344 $g/cm^3$;
$d$ = le diamètre du granule en cm.

Les surfaces spécifiques déterminées pour la poudre de plomb utilisée sont représentées dans le tableau 1.

*Tableau 1*

**Surface spécifique de la poudre de plomb de différentes granulations**

| Granulation mm | Surface spécifique $cm^2/g$ | |
|---|---|---|
| 0,2 | 26,4 | Observation. La granulation du plomb a été exprimée pour le cas des fractions granulométriques 5% sur le tamis respectif |
| 0,15 | 35,2 | |
| 0,1 | 52,8 | |
| 0,075 | 70,3 | |
| 0,06 | 88,0 | |
| 0,043 | 122,2 | |

Pour les granulations plus grossières (0,15–0,2 mm) on peut admettre que les surfaces spécifiques sont légèrement supérieures à celles résultant par calcul, dû au fait qu'elles ne sont pas parfaitement sphériques.

Les expériences ont été effectuées à la température de 20° et le dosage de l'or a été fait par docimasie. Les durées de contact des deux phases dans les conditions statiques ont été de 30 mn, l'agitation étant faite par un agitateur mécanique, n = 60 tours/mn.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La cémentation de l'or avec du plomb a été étudiée sur des solutions de thio-urée acidulée en proportions différentes avec de l'acide chlorhydrique. L'étude de l'influence de la concentration de l'acide du mélange sur la précipitation de l'or par le plomb a été faite en mettant en contact 100 ml de solution aurifère de thio-urée avec 0,05 g de poudre de plomb ayant une granulation de 0,043 mm. Les résultats obtenus sont figurés au tableau 2.

Du présent tableau résulte la concentration optimale de l'acide chlorhydrique en solution aurifère dirigée pour la cémentation de 2–2,5%. L'augmentation de la quantité d'or non précipité en même temps que la concentration de l'acide chlorhydrique dans la solution initiale s'explique par la décomposition de la thio-urée pour des teneurs plus fortes en acide, suivie par la formation du soufre élémentaire, qui en déposant sur la surface des granules de plomb empêche l'accès des solutions aurifères vers le plomb et freine la réaction. En ce qui concerne la baisse des rendements de cémentation pour les concentrations inférieures à la valeur optimale, elle s'explique par la nécessité de l'existence de l'acide chlorhydrique en solution, tant pour la destruction de la pellicule d'oxyde de la surface du plomb, que pour fixer le plomb dissous par la cémentation de l'or sous forme de complexe avec la thio-urée. D'après Reynolds[9] la cémentation de l'or des solutions chlorhydriques de thio-urée peut avoir lieu selon la réaction suivante

*Tableau 2*

**Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la cémentation de l'or**

| Concentration HCL % | Or en Pb | Or resté en solution % |
|---|---|---|
| 0,5 | 61,2 | 38,8 |
| 1,0 | 91,3 | 8,7 |
| 1,5 | 94,7 | 3,3 |
| 2,0 | 100,0 | 0 |
| 2,5 | 100,0 | 0 |
| 3,0 | 95,3 | 4,7 |
| 5,0 | 88,7 | 11,3 |
| 7,5 | 71,1 | 28,9 |
| 10,0 | 43,7 | 56,3 |

$$2\mathrm{Au}[\mathrm{CS}(\mathrm{NH}_2)_2]_2\mathrm{Cl} + \mathrm{Pb} \rightarrow \mathrm{Pb}[\mathrm{CS}(\mathrm{NH}_2)_2]_n\mathrm{Cl}_2 + 2\mathrm{Au}\downarrow \qquad (3)$$

où $n$ est très probablement égal à 4.

La consommation optimale de plomb pour la précipitation quantitative de l'or a été déterminée en mettant en contact une solution contenant 8 mg/l d'or, 2 % de HCl et 8,8 % de thio-urée avec des quantités variables de plomb de différentes granulations. Les résultats obtenus sont présentés aux tableaux 3—6.

*Tableau 3*

**Précipitation de l'or par le plomb en granulation de 0,15 et 0,2 mm**

| Quantité de Pb mg | Granulation du plomb 0,2 mm | | | Granulation du plomb 0,15 mm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement de précipitation % | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement % |
| 2,0 | 302 | 598 | 37,5 | 406 | 394 | 50,8 |
| 5,0 | 306 | 494 | 38,4 | 500 | 300 | 62,6 |
| 7,5 | 408 | 382 | 51,0 | 618 | 122 | 76,1 |
| 10,0 | 438 | 542 | 55,0 | 720 | 80 | 90,0 |
| 15,0 | 684 | 116 | 84,3 | 786 | 14 | 98,5 |
| 20,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 |
| 25,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 |
| 30,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 |

---

[9] I. E. Reynolds, *Ann. Chem. Pharm.*, **1869**, p. 253.

*Tableau 4*

**Précipitation de l'or par le plomb en granulation de 0,06 à 0,1 mm**

| Quantité de Pb mg | Granulation du plomb 0,1mm | | | Granulation du plomb de 0,075 mm | | | Granulation du plomb de 0,006 mm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement % | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement % | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement % |
| 1,0 | 126 | 674 | 15,8 | 208 | 592 | 26,0 | 426 | 374 | 53,3 |
| 2,5 | 152 | 648 | 19,0 | 290 | 510 | 36,3 | 582 | 218 | 72,6 |
| 5,0 | 470 | 330 | 58,8 | 354 | 446 | 44,4 | 700 | 100 | 88,5 |
| 7,5 | 522 | 278 | 65,3 | 660 | 140 | 82,5 | 780 | 20 | 97,5 |
| 10,0 | 600 | 200 | 75,0 | 792 | 8 | 99,2 | 800 | 0 | 100,0 |
| 12,5 | 754 | 46 | 94,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 |
| 15,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 |
| 17,5 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 0 | 100,0 | 800 | 1 | 100,0 |

*Tableau 5*

**Précipitation de l'or avec le plomb en granulation de 0,043 mm**

| Quantité de Pb mg | Or précipité mg | Or en solution mg | Rendement % |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 296 | 504 | 37,0 |
| 1,0 | 450 | 350 | 56,3 |
| 2,0 | 542 | 258 | 67,7 |
| 3,0 | 590 | 210 | 73,0 |
| 4,0 | 616 | 184 | 77,4 |
| 5,0 | 682 | 118 | 85,1 |
| 6,0 | 800 | 0 | 100,0 |
| 7,0 | 800 | 0 | 100,0 |

*Tableau 6*

**Consommation de plomb de différentes granulations qui assure la précipitation totale de l'or de la solution**

| Granulation Pb. mm | Consommation optimale de Pb, g | Consommation spécifique g Pb/g Or |
|---|---|---|
| 0,20 | 20,0 | 25,0 |
| 0,15 | 15,0 | 18,8 |
| 0,10 | 15,0 | 18,8 |
| 0,075 | 12,5 | 15,75 |
| 0,06 | 10,0 | 12,5 |
| 0,043 | 6,0 | 7,5 |

Le rôle important que la surface du plomb présente pour la précipitation de l'or par cémentation résulte clairement de ce qui précède. Tel qu'on peut voir des tableaux ci-dessus la consommation de plomb pour la précipitation de l'or augmente en même temps que la granulation. Ainsi, en vertu des résultats figurés aux tableaux 3—6 on peut tirer la conclusion que pour assurer une précipitation totale de l'or des solutions en fonction de la granulation du plomb, la consommation de celui-ci sera représentée par les valeurs indiquées au tableau 6.

Les chiffres donnés ci-dessus peuvent être précisés en utilisant des solutions d'or de différentes concentrations et en variant la consommation de plomb à des intervalles plus petits. Il est toutefois évident que ce n'est pas la quantité de plomb, mais sa surface qui est déterminante dans la réaction de cémentation de l'or. La consommation de plomb dépassera néanmoins toujours le nécessaire stœchiométrique demandé par la réaction (3) étant donné que, de manière concomitante à la précipitation de l'or, la réaction entre l'acide chlorhydrique de la solution et le plomb métallique aura lieu à la surface des granules de plomb

$$Pb + 2\,HCl = PbCl_2 + H_2 \qquad (4)$$

avec dégagement d'hydrogène dans les espaces cathodiques, en produisant ainsi leur polarisation. C'est pourquoi la vitesse de la réaction de cémentation dépend non seulement de la diffusion mais, et surtout, de la vitesse de dépolarisation de la cathode des microéléments du système. L'hydrogène dégagé dans les espaces cathodiques forme une barrière qui freine le processus de cémentation, ce qui rend discutables les affirmations antérieures sur le caractère de diffusion des réactions de cémentation.[10] La dépolarisation cathodique peut être faite dans ce cas par l'éloignement de la barrière d'hydrogène, éloignement qui par une agitation intense fait que la réaction de cémentation entre de nouveau dans le domaine de diffusion. Il est probable que l'hydrogène dégagé réagira avec l'oxygène de la solution, ce qui aura un double effet positif : premièrement la réaction de dépolarisation habituelle et l'éloignement de l'hydrogène et en second lieu on évite en raison de la consommation de l'oxygène de la solution la production d'une manière concomitante de la réaction de cémentation et de la réaction de dissolution de l'or déjà cémenté, dans les solutions chlorhydriques de la thio-urée.

$$2Au + 2CS(NH_2)_2 + HCl + 1/2O_2 = 2Au[CS(NH_2)_2]_2Cl + H_2O \qquad (5)$$

On évite ainsi par la consommation de l'oxygène de la solution pour la dépolarisation cathodique la dissolution inverse de l'or précipité et l'équilibre de la réaction de cémentation se déplace vers la droite. Ceci a comme conséquence le fait que malgré la diminution de la quantité de plomb élémentaire à la suite de la réaction de cémentation, un ralentissement de celle-ci n'est pas à attendre étant donné le pseudo-équilibre pouvant s'établir entre les deux réactions, de cémentation et de dissolution inverse de l'or, puisque cette seconde réaction ne peut avoir lieu. Le processus de cémentation peut être ralenti en certaines conditions, dû tout au plus à l'occupation des surfaces libres de plomb par l'or précipité qui empêche l'accès des solutions aurifères vers la surface du plomb et ne permet pas de cette manière l'apparition d'autres microéléments galvaniques.

On peut s'attendre à ce que la cémentation de l'or des solutions acides de thio-urée ait lieu, en principe, avec n'importe quel autre métal moins noble que l'or. Du point de vue pratique le plomb est préférable quoiqu'il soit plus cher que beaucoups d'autres métaux, étant donné qu'on peut facilement récupérer l'or du limon résulté par cémentation par le procédé connu de coupellation, lors duquel on obtient soit de l'or pur, soit un alliage doré qui peut être soumis à l'affinage par les procédés habituels.

---

[10] N. N. Sevriukov, *Metallurghia tsvetnykh metallov*, **22**, 44 (1952).

La cémentation sur copeaux de plomb par le passage de la solution aurifère à travers une colonne de Johns chargée de copeaux de plomb de différentes dimensions a mené dans tous les cas à l'épuisement total de la solution, aucune quantité de métal précieux ne pouvant être déterminée par les méthodes connues dans l'effluent, et tout le métal précieux étant retrouvé dans le plomb de la colonne soumise au coupelage. Le procédé peut être utilisé pour le dosage de l'or.

## CONCLUSIONS

1. On a démontré la possibilité de la cémentation de l'or des solutions chlorhydriques de thio-urée à l'aide du plomb métallique.

2. La concentration optimale de l'acide chlorhydrique en solution est de 2—2,5%, et la consommation minimale de plomb est obtenue dans le cas de l'emploi de celui-ci sous forme de granules très fins : 95%——0,043 mm.

3. La réaction de cémentation de l'or à l'aide du plomb découle selon le mécanisme habituel des réactions électrochimiques, sa cinétique est indirectement contrôlée par les facteurs de diffusion, étant donné la dépolarisation cathodique.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1051–1054 (1968)

# ÉTUDE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE DE LA RÉACTION D'ENTRE LE PD$^{II}$ ET LE CHLORHYDRATE DE 4-AMINO-BENZOYLDIÉTHYLAMINOÉTHANOL (PROCAÏNE, NOVOCAÏNE)

132

MARIA ŞERBAN et E. POPPER

Faculté de Pharmacie, Chaire de Chimie analytique, Cluj, 6, str. Pasteur

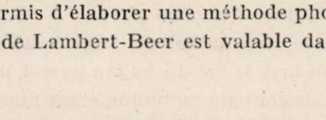
*Reçu le 9 novembre 1967*

On présente les résultats d'une étude photocolorimétrique de la réaction qui a lieu entre le chlorure de palladium et le chlorhydrate de 4-amino-benzoyldiéthylaminoéthanol (chlorhydrate de procaïne) qui détermine, en solution aqueuse et dans le domaine du pH de 5,5–6 la formation d'une combinaison soluble, de couleur orange. En utilisant la méthode de Babko on constate la formation d'une combinaison complexe, dans un rapport de combinaison 1 Pd : 2 réactif avec $K = 1{,}32 \times 10^{-8}$. La réaction a permis d'élaborer une méthode photocolorimétrique pour le dosage du Pd$^{II}$. La loi de Lambert-Beer est valable dans le domaine de 0,63 à 5,63 μg Pd/ml.

Pour la détermination colorimétrique du Pd$^{II}$ la littérature fait mention d'une série de réactifs organiques dont la molécule contient le groupe chromophore nitro[1] ou azo,[2,3] dans une position *para* par rapport au groupe amino ou amino-substitut.

Dans le présent travail on a étudié photocolorimétriquement la réaction qui a lieu entre le chlorure de palladium et le chlorhydrate de 4-amino-benzoyldiéthylaminoéthanol (chlorhydrate de procaïne), pendant laquelle se constitue une combinaison complexe de couleur orange, soluble dans l'eau.

La molécule de chlorhydrate de procaïne synthétisée par Einhorn en 1905 et employée en thérapeutique pour ses propriétés d'anesthésique local contient le groupe carboxyle estérifié du diéthylaminoéthanol dans la position *para* par rapport au groupe amino.



---

[1] L. G. Overholser et J. H. Yoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3224 (1941).

[2] G. Popa, D. Negoiu et G. Baiulescu, *Zhur. analit. Khim.*, **14**, 322 (1959).

[3] G. Popa, D. Costache et O. Enea, *Anal. Univ. Bucureşti, Ser. Ştiinţ. nat. Chim.*, **12**, 9 (1963).

Le réactif, assez sensible en comparaison d'autres réactifs colorimétriques, est soluble dans l'eau froide. Il présente également l'avantage de pouvoir être procuré plus facilement.

## RÉACTANTS ET APPAREILLAGE

*Solution standard de $Pd^{II}$*, avec une concentration de 1186,5 μg Pd/ml préparée en pesant très exactement le chlorure de palladium cristallisé (le pH de la solution $\simeq 1$).

Les solutions de travail ont été préparées par la dilution d'une solution standard avec de l'eau distillée.

*Les solutions de procaïne* ont été préparées en pesant très exactement la substance conformément aux normes de pureté établies par la *Farmacopeea română*, éd. VIII, et en ajoutant de l'eau distillée jusqu' à la marque, à un pH = 5,5 — 6 obtenu avec du HCl 2N.

Les déterminations photocolorimétriques ont été faites au moyen du photocolorimètre FEK—56, en utilisant un filtre au n° 3 ($\lambda$ = 400 mμ) et une cuve épaisse de 2 cm.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Méthode de travail*

Afin d'établir les conditions optimales pour obtenir la combinaison colorée, on a employé une solution de chlorure de palladium, d'une concentration de 15,6618 μg Pd/ml, au pH $\simeq 4$ et une solution de procaïne 0,5% dans l'eau, au pH = 5,5—6.

A l'épreuve de $Pd^{II}$ mesurée dans un ballon jaugé de 25 ml, on ajoute, en agitant, 2 ml de solution de procaïne 0,5%; on lave le col du ballon avec 1 ml d'eau distillée acidulée avec du HCl 2N (pH = 5,5—6), après, le contenu du ballon étant ramené au même pH, on y ajoute, tout en agitant, quelques gouttes de NaOH 0,01N. Après 15 minutes, intervalle durant lequel la couleur devient de plus en plus intense, la solution est ramenée au signe par de l'eau distillée acidulée, tel qu'il a été indiqué ci-dessus.

### *Stabilité de la couleur par rapport à l'intervalle de temps*

La couleur devient stable 60 minutes après l'addition du réactif et se maintient 3 heures durant.

### *Variation de l'extinction par rapport à la longueur d'ondes*

On a constaté que la solution de la combinaison complexe présente une extinction maximale à 400 mμ (filtre au n° 3), (fig. 1).

### *Variation de l'extinction par rapport au pH*

La réaction de couleur du $Pd^{II}$ avec le chlorhydrate de procaïne est influencée par la concentration des ions hydrogène. La combinaison colorée se constitue dans un milieu faiblement acide, au pH = 4,5—6, la stabilité maximale étant située dans le domaine du pH = 5,5—6 (fig. 2).

L'emploi des solutions tampon dans le domaine du pH = 5,5—6 n'a pas donné des résultats satisfaisants; c'est pourquoi le pH a été modifié de la manière décrite dans la partie concernant la méthode de travail.

### *Variation de l'extinction par rapport à la concentration*

En respectant les conditions optimales pour la formation de la combinaison colorée données ci-dessus, on a déterminé les épreuves dont la teneur en $Pd^{II}$ variait entre 0,3 et 7,5 $\mu$g Pd/ml.

Tel qu'il résulte de la figure 3, la loi de Lambert-Beer est valable pour le domaine compris entre 0,63–5,63 $\mu$g Pd/ml (1–9 ml solution $Pd^{II}$ avec $T = 15{,}6618$ $\mu$g Pd/ml).

La sensibilité photométrique de la réaction d'après Sandell[4] est de 0,017 $\mu$g Pd/cm$^2$.

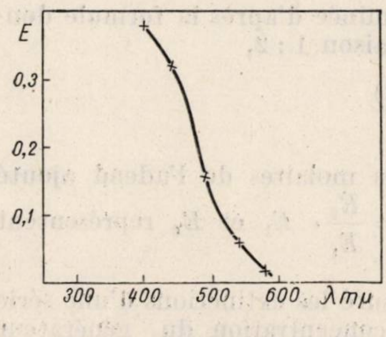


Fig. 1. — Courbe d'absorption.

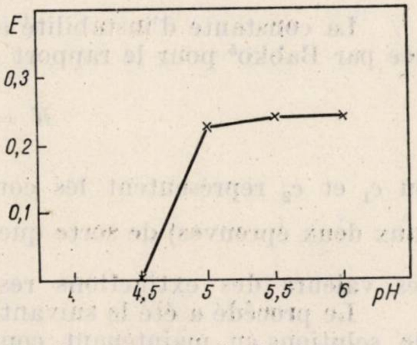


Fig. 2. — Variation de l'extinction en fonction du pH.

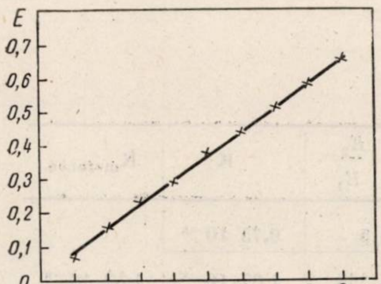


Fig. 3. — Courbe d'étalonnage.

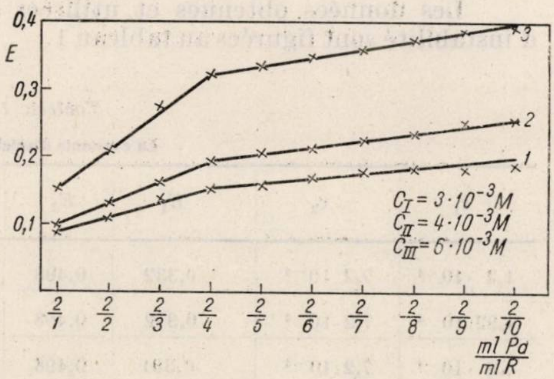


Fig. 4. — Composition de la combinaison complexe d'après la méthode des rapports molaires.

## COMPOSITION DE LA COMBINAISON COMPLEXE

Afin de préciser la composition de la combinaison obtenue on a utilisé la méthode des rapports molaires, proposée par Babko.[5] A cette fin l'extinction a été observée dans plusieurs séries isomolaires de différentes concentrations, en maintenant constante, dans chacune de ces séries, la concentration du générateur complexe (palladium) et en variant la concentration de l'adend (chlorhydrate de procaïne).

---

[4] E. B. SANDELL, « Colorimetric Determination of Traces of Metals », éd. 3, Interscience, New York, 1959, p. 83.

[5] A. K. BABKO, « Fiziko-khimicheski analiz kompleksnyh soedinenii v rastvorah (opticheskii metod) », Izdatelstvo Akademii nauk ukrainskoi S.S.R., Kiev, 1955, p. 137.

Les résultats de nos expériences, donnés dans la figure 4, mettent en évidence la constitution d'une combinaison complexe, dans un rapport 1 Pd : 2 R, rapport dont les courbes présentent un point d'inflexion.

## DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ

La constante d'instabilité a été déterminée d'après la formule donnée par Babko[5] pour le rapport de combinaison 1 : 2,

$$K = \frac{c_1^2 c_2^2 (p - 1)}{c_2^2 - p c_1^2}$$

où $c_1$ et $c_2$ représentent les concentrations molaires de l'adend ajouté (aux deux épreuves) de sorte que $c_1 < c_2$, $p = \frac{E_2}{E_1}$, $E_1$ et $E_2$ représentent les valeurs des extinctions respectives.

Le procédé a été le suivant : on a mesuré les extinctions d'une série de solutions en maintenant constante la concentration du générateur complexe, à 2 ml Pd $6 \times 10^{-3}$ M pour un volume total de 25 ml, et en variant la concentration de l'adend ajouté en excès.

Les données obtenues et utilisées dans le calcul de la constante d'instabilité sont figurées au tableau 1.

*Tableau 1*

**La constante d'instabilité**

| $c_1$ | $c_2$ | $E_1$ | $E_2$ | $p = \frac{E_2}{E_1}$ | K | $K_{\text{moyenne}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}2\ 10^{-4}$ | 0,332 | 0,498 | 1,5 | $0{,}75\ 10^{-8}$ | $1{,}32 \cdot 10^{-8}$ |
| $1{,}92 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ | 0,372 | 0,498 | 1,338 | $1{,}37 \cdot 10^{-8}$ | |
| $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}2 . 10^{-4}$ | 0,391 | 0,498 | 1,273 | $1{,}83 \cdot 10^{-8}$ | |

La valeur de la constante d'instabilité, $K = 1{,}32 \times 10^{-8}$, indique une stabilité moyenne de la combinaison complexe.

## CONCLUSIONS

L'étude photocolorimétrique de la réaction d'entre le $Pd^{II}$ et le chlorhydrate de procaïne a mis en évidence la constitution, dans une solution aqueuse, d'une combinaison complexe, en un rapport de combinaison 1 Pd : 2 R, de stabilité moyenne. La méthode photocolorimétrique élaborée au moyen de cette étude permet le dosage des quantités de $Pd^{II}$ comprises entre 0,63—5,63 μg Pd/ml.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1055–1059 (1968)

# SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF SOME BINARY SYSTEMS. I

## SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE BINARY SYSTEM Pd(II)-1-AMINO-2-NAPHTHOL-4-SULPHONIC ACID. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Pd(II) WITH 1-AMINO-2-NAPHTHOL-4-SULPHONIC ACID

N. MUREŞAN, MARGARETA BOROŞ, VASILICA MUREŞAN and MARIA PLENICEANU

Faculty of Chemistry, University of Craiova, Calea Bucureşti 165,

*Received December 7, 1967*

The spectrophotometric study of the binary system Pd(II) 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid was achieved and a spectrophotometric method of determining the Pd(II) with this acid is suggested. From the study of the dependence of the extinction *versus* the pH it results that a single complex combination is formed for the pH = 4–4.6, corresponding to the molar ratio Pd(II) ; 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid 1 : 2. The complex thus formed has the complexity constant $K = 1.26 \times 10^{-8}$. The complex formed ion is an anion. The Lambert-Beer law is verified in the concentration range 4.24–33.92 γ Pd(II)/ml, permitting the spectrophotometric determination of the Pd (II) by the 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid, in this range of concentration.

The speciality literature gives a great number of reactives used for the spectrophotometric determination of the Pd(II). From the group of naphthalic derivates we name : 1-nitrous-2-napthol-3,6-sodium disulphonate or nitrous R salt,[1,2] 2-nitrous-1-naphthol-4-sulphonic,[3] 1-amino-8-hydroxinaphthalene—3.6 sodium disulphonate,[4] 2-nitrous-1-napththol.[5,6]

In the present paper the system Pd(II)-1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid is studied and a method for the spectrophotometric determination of the Pd(II) with this reactive is established.

[1] J. Shamir and A. Schwartz, *Talanta*, **8**, 330 (1961).

[2] C. F. Garcia and L. M. Garrido, *Anales Real. Soc. espan. Fiz. Quim.*, **5813**, 397 (1962).

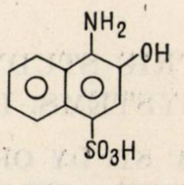
[3] S. Komatsu and S. Kamiyana, *J. Chem. Soc. Japan*, **81**, 1094 (1960).

[4] D. Negroiu and A. Kriza, *Anal. Univ. Bucureşti, Ser. Şti. Naturii*, **12**, 71 (1961).

[5] R. E. Alvarez, *Anales direc. gen. ofic. quim. nacl.*, **2**, 88 (1949).

[6] T. Sawada and S. Kato, *Japan Analyst.*, **11**, 544 (1962).

The 1-amino-2-naphthtol-4-sulphonic acid has the chemical formula :



## SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE BINARY SISTEM Pd(II)-1-AMINO-2-NAPHTHOL-4-SULPHONIC ACID

### *Experimental*

Experiments were achieved with a weakly acid solution of $PdCl_2$ and with the aqueous solution of the 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid obtained by solving the reactive. As a consequence of the reaction taking place between the Pd(II) and the reactive, a brown coloured compound is obtained.

One has studied the influence of time, of the hydrogen ion concentration and the variation of the extinction *versus* the wavelength, all factors conditioning the formation of the new compound.

An universal spectrophotometer V.S.U. 1 Zeiss Jena was used to make the determinations. The tanks used were of 1.998 cm thickness and the solutions were prepared in 25 ml calibrated flasks.

The factors influencing the formation of the new product are :

– the time period in which the colour of the new product stabilizes is of approximately 10 minutes.

– the formation reaction of the complex compound is influenced by the concentration of the $H^+$ ions and therefore the same pH has been maintained for the assay for analysis and the blank assay.

To obtain the whole pH scale, buffer solutions have been used : for pH = 1 to 5 according to Walpole's formula and for pH = 6 to 11 according to Britton and Welford[7]. Results are graphically represented in figure 1.

One notices that the optimum pH for the formation of the complex compound has the value pH = 4. The other pH values do not certify the formation in the studied system of the other more stable coloured compounds. From the variation of the extinction *versus* the wavelength one draws the colour curve of the compound towards the reactive.

The values obtained are graphically represented in figure 2.

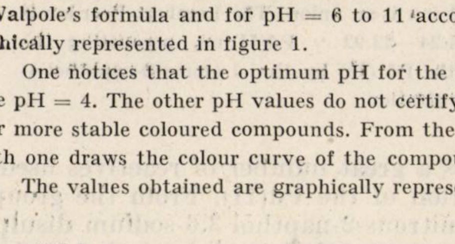


Fig. 1. — Variation of the extinction *versus* pH.

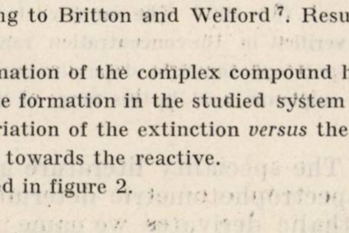


Fig. 2. — Variation of the extinction *versus* wavelength.

---

[7] C. Luca, "pH-ul şi aplicaţiile lui", Ed. Tehnică, Bucharest, 1964.

From the obtained data one can observe that the most favourable wavelength for the extinction determinations is 590 mμ.

### *Determination of the composition of the formed compound*

In order to establish the composition of the compound formed in the system Pd(II)-1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid, for pH = 4 there has been made use of Job's [8] method of isomolar series. Therefore three series of isomolar solutions were mixed in different proportions in such a way as to maintain the same 10 ml volume. The samples to be analysed have been brought to the mark with distilled water and have been left for 10 minutes to allow the colour to stabilize, after which one has proceeded to the reading with the V.S.U. 1 spectrophotometer. The results are represented graphically in figure 3.

One notices that each of the three curves reaches a single maximum value corresponding to the same molar ratio, which goes to prove that a single complex compound is formed in the system, and this has a Pd(II)-1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid 1/2 composition.

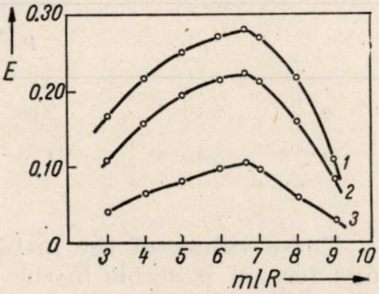


Fig. 3. — Variation of the extinction in the isomolar series *1*, M/1000; *2*, M/1500; *3*, M/ 2000.

### *Calculation of the instability constant of the compound formed*

To calculate the instability constant of the complex compound one has made use of the nonisomolar series method.

The general expression of the instability constant for equilibrium

$$mA + nB = A_m B_n \qquad (1)$$

is :

$$K = \frac{C^{m+n-1} p^{n-1} [(pm+n)x - n]^{m+n}}{[m^{n-1} n^{m-1} (p-1)^{m+n-1}][n - (m+n)x]} \qquad (2)$$

in which $m$ and $n$ are molar index, $C$ — the molar concentration of $A$, $p$ the molar concentration ratio of $A$ and $B$, $x$ the volume of the solution containing the ligand for which we have a maximum extinction.

For the studied system, the molar index being $m = 1$ and $n = 2$ we obtain the following simplified expression

$$K = \frac{C^2 p [(p+2)x - 2]^3}{(p-1)^2 (2-3x)} \qquad (3)$$

Two series of nonisomolar solutions were prepared :

— the solution Pd(II) M/2000-solution 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid M/750,

— the solution Pd(II) M/2000-solution 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid M/500.

---

[8] P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928).

The results obtained are given in figure 4.

By introducing the practical results into the expression of the instability constant we obtain the values enclosed in table 1.

*Table 1*

**Values of the instability constant**

| No. | $C$ | $p$ | $x$ | $K$ | $K$ medium |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $5.10^{-4}$ | 2.66 | 0.5 | $1.7.10^{-8}$ | $1.26.10^{-8}$ |
| 2 | $5.10^{-4}$ | 4 | 0.4 | $0.88.10^{-8}$ | |

These values of the instability constant prove that the new compound formed is stable in the shown working conditions.

### *Determination of the complex ion's charge*

The determination of the complex ion's charge has been achieved by means of the electrophoretic migration method, in the presence of a weak solution of potassium nitrate. A small quantity of sugar was introduced into the solution containing the complex compound corresponding to the molar ratio 1 : 2, in order to ensure the success of the electrophoresis. After 15 minutes the displacement of the coloured complex ion towards the anode could be observed, thus proving the existence of its negative charge.

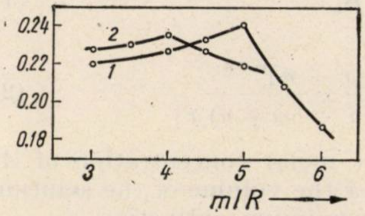


Fig. 4. — Variation of the extinction in the nonisomolar series *1*, Pd(II) M/2000 RM 750; *2*, Pd(II) M/2000 RM/500.

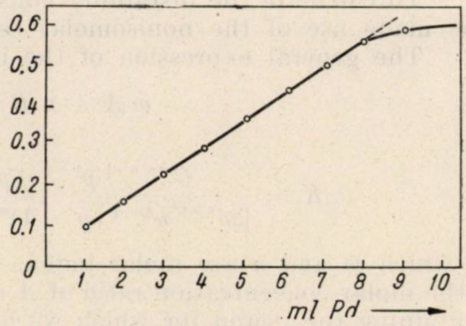


Fig. 5. — Variation of the extinction *versus* Pd(II) concentration.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE Pd(II) WITH THE 1-AMINO-2-NAPHTHOL-4-SULPHONIC ACID

Taking into account the results of the above study, which attests a high enough stability of the formed complex, one has tried to establish a method of spectrophotometric determining of the Pd(II) by means of the 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid.

### *Checking of the Lambert-Beer law*

Variable quantities of $PdCl_2$ M/1000 have been used for this and 10 ml of reactive M/1000 have been added, in 25 ml calibrated flasks, maintaining a constant pH at 4.

The obtained data are graphically represented in figure 5.

Examining these results one can notice that the spectrophotometric determination of the Pd(II) by the 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid is possible from 4.24 to 33.92 $\gamma$ Pd(II)/ml.

Studying the reaction's salient features between Pd(II) and 1-amino-2-napththol-4-sulphuric-acid it has been ascertained that it is possible to recognize the palladium in platinum's presence up to the ratio Pd(II) : Pt(IV) = 4 : 1 and in the presence of nickel up to the ratio Pd(II) : Ni(II) = 1 : 5.

Concluding we can state that we are confronted here with a sensitive method for determining photometrically the Pd(II).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1061–1068 (1968)

# PHOSPHORUS CONTAINING ORGANIC POLYMERS. I
# PHOSPHORYLATION OF THE STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER

FL. POPESCU

Institute of macromolecular chemistry "P. Poni" Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A, Jassy

*Received November 6, 1967*

The insoluble styrene-divinylbenzene copolymer was phosphorylated in a phosphorus trichloride medium through Friedel-Crafts synthesis. The present study has permitted to point out the phenomenon of cross-linking through phosphorus of the copolymer, owing to the formation of diarylated phosphorus.

The phosphorylation of polymers has lately been the object of numerous studies. The interest shown to these modified polymers is due to the fact that by the fixing on the chain of certain groups containing phosphorus they acquire polyelectrolytical qualities, mechanical resistance and thermostability.

The phosphorylation of styrene-divinylbenzene copolymers was achieved by Friedel-Crafts synthesis.[1–8] The compounds obtained are selective ion exchangers and have complexing properties. Trostianskaia and coworkers[8] have studied the phosphorylation of the styrene-divinylbenzene copolymers as function of two parameters : the quantity of aluminium trichloride and the time of reaction. They have shown that for a pearl form copolymer the phosphorylation is best achieved by heating a reacting mixture of 4 mol phosphorus trichloride and 2 mol aluminium trichloride for 1 mol styrene structural unit, for 10 hours at the boiling temperature of phosphorus trichloride.

---

[1] T. R. E. Kressman, and F. L. Tye (to Permutit Co. Ltd) Brit. Pat. 726.925, 23 Mars 1955 ; *Chem. Abstr.*, **49**, 11208 i (1955).

[2] W. Wood (Permutit A.G.) Ger (West) Pat. 939415, 14 Juillet 1955 ; *Chem. Abstr.*, **52**, 13143 e (1958).

[3] I. M. Abrams (to Chemical Process Co) U.S. Pat. 2844546, 22 Juin (1958) ; *Chem. Abstr.*, **52**, 20779 h (1958).

[4] Ho-Ping-Lum and Lung-Rei-Chien, *Acta Chim. Sinica*, **24**, 295 (1958).

[5] K. Lohz (VEB, Fabriken Wolfen) Ger. (East) 11083, 22 Dec. (1954) ; *Chem. Zentr.*, **50**, 13819 (1956) Ger (East) 10784, 29 Nov. (1955) ; *Chem. Abstr.*, **52**, 16655 h (1958).

[6] Hiroshi Hisayama and Yoichi Utsunomya (To Sahichiro Nakanishi) Japan Pat. 14496, 19 Sept. 1962 ; *Chem. Abstr.*, **59**, 1810 c (1963).

[7] J. I. Bergman (to National Aluminate Corp.) U.S. Pat. 2911378, 3 Nov. 1959 ; *Chem. Abstr.*, **54**, 3795 h (1960).

[8] E. V. Trostianskaia, Lu-Sian Jao, A. S. Tevlina and I. P. Losev, *Vysokomol. Soedineniya*, **3**, 41 (1961).

In the present paper studying the phosphorylation of the styrene-divinylbenzene copolymer I have paid a special attention to the quantities of divinylbenzene existing in the copolymer and to the diameter of the pearls, as, owing to the insolubility of the copolymer, the phosphorylation reaction takes place in a heterogeneous medium. In these conditions the degree of phosphorylation depends on the depth to which the reacting complex $PCl_3$ ($AlCl_3$) penetrates into the pearl. The phosphorus trichloride has the role of reactant and reaction medium. The quantity of phosphorus trichloride has a lesser but not negligible influence, on the degree of phosphorylation.

As a result of the present study one has established that the phosphorylation by the Friedel-Crafts synthesis of the insoluble styrene-divinylbenzene copolymer depends on five parameters : the quantity of aluminium trichloride, the quantity of phosphorus trichloride, the time of reaction, the quantity of divinylbenzene of the copolymer and the diameter of the pearls.

In order to stress the variation of the degree of phosphorylation a function of the conditions in which the reaction takes place, all the above mentioned parameters have been taken into consideration. These have been varied, one at a time, the others being kept constant. The parameters kept constant have the following values : diameter of pearls 0.5—0.75 mm ; the divinylbenzene content 8% ; aluminium trichloride 1.05 mol and phosphorus trichloride 9 mol for 1 mol styrene structural unit ; time of reaction 6 hours. When achieving the phosphorylation in the conditions in which all parameters have the above shown values, the degree of phosphorylation obtained will be of 52%.

## RESULTS

Figure 1 shows the swelling degree of the copolymer pearls in the phosphorus trichloride medium, as function of the divinylbenzene quantity percentage. By comparing the swelling degree in phosphorus trichloride with the degree of phosphorylation obtained as function of the quantity of divinylbenzene (fig. 2) I notice that the swelling degree in phosphorus trichloride as well as the degree of phosphorylation decrease at the increasing of the divinylbenzene content percentage. The phosphorylation of the copolymer is the more advanced the smaller the diameter of the pearls (fig. 3).

The swelling of the pearls represents nevertheless insignificant variations function of the diameter.

Examining the curve on figure 4 I notice that it presents an inflexion, the growth of the quantity of bound phosphorus *versus* the quantity of aluminium trichloride being quicker from 0.2 to 1 mol $AlCl_3$ for 1 mol of structural styrene unit and slower for higher quantities.

By varying the quantity of phosphorus trichloride one notices that after a stationary period corresponding to a variation from 3 to 6 mol of phosphorus trichloride for 1 mol of structural unit, a marked increase in the bound phosphorus quantity takes place, an increase which continues

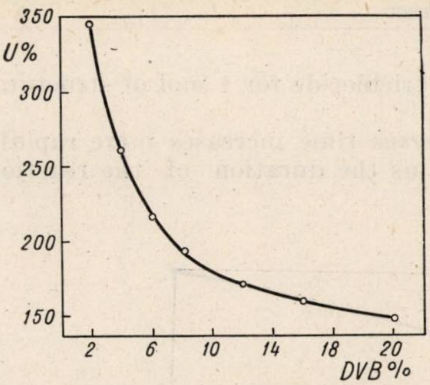


Fig. 1. — Variation of swelling degree (U %) of the styrene-divinylbenzene copolymer in phosphorus trichloride *versus* the divinylbenzene content percentage(DVB %).

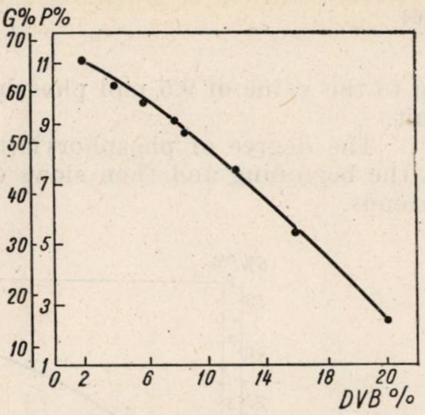


Fig. 2. — Variation of phosphorylation degree (G %) *versus* the divinylbenzene content percentage (DVB %).

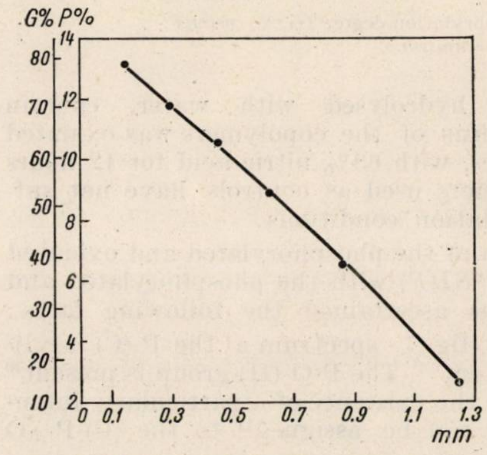


Fig. 3.—Variation of phosphorylation degree (G %) *versus* diameter of pearls (mm).

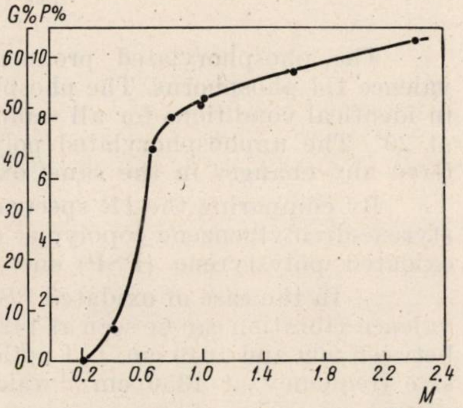


Fig. 4. — Variation of phosphorylation degree (G %) *versus* the quantity of aluminium trichloride (M mol).

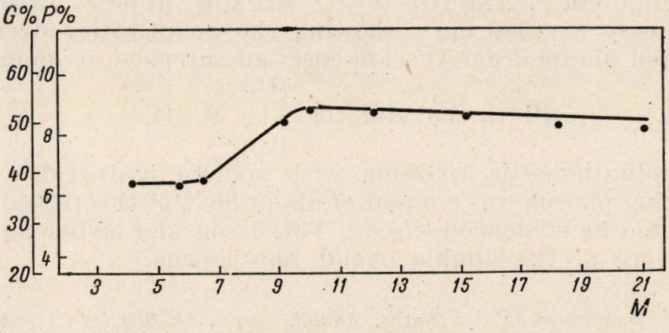


Fig. 5. — Variation of phosphorylation degree (G %) *versus* the quantity of phosphorus trichloride (M mol).

up to the value of 9.5 mol phosphorus trichloride for 1 mol of structural unit.

The degree of phosphorylation *versus* time increases more rapidly at the beginning and then slows down as the duration of the reaction extends.

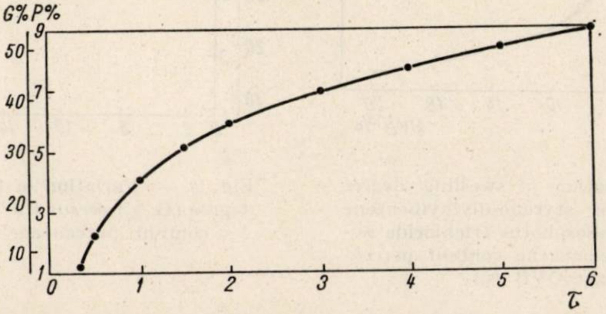


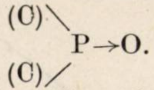
Fig. 6. — Variation of phosphorylation degree (G %) *versus* time ($\tau$ = hours).

The phosphorylated products, hydrolysed with water, contain valence III phosphorus. The phosphorus of the copolymers was oxidated in identical conditions for all samples, with 63% nitric acid for 12 hours at 20°. The unphosphorylated polymers used as controls have not suffered any changes in the same oxidation conditions.

By comparing the IR spectrum of the phosphorylated and oxidated styrene-divinylbenzene copolymer (*P SDP*) with the phosphorylated and oxidated polystyrene (PSP) one has ascertained the following facts :

— In the case of oxidated PSP (fig. 7, spectrum a) the P-(C) (aryl)[9] valence vibration can be seen at 1420 $cm^{-1}$. The P-O-(H) group is present[10] between 909 and 1040 $cm^{-1}$. I notice the existence of a particularly intensive frequency at 1350 $cm^{-1}$ which can be assigned[11] to the (C)-P→O group.

— The oxidized PSDP spectrum (fig. 7, spectrum b) differs essentially from the oxidized PSP spectrum. The P-(C) (aryl) absorption is maintained at 1420 $cm^{-1}$. The (C)—P→O vibrator appears with a very reduced intensity at 1380 $cm^{-1}$ showing the quantitative decrease of the monoarylated phosphorus. At 1140 $cm^{-1}$ an intensive frequency appears ; this can be assigned[11] to the vibrator



$$\begin{matrix}(C)\diagdown & \\ & P\rightarrow O\\ (C)\diagup & \end{matrix}$$

By potentiometric titration with sodium hydroxide of oxidized PSDP, having phosphorus content of about 50% of theoretical value, only one step could be evidenced (fig. 8). This I consider to belong to the only ionogen group of the double bound phosphorus.

---

[9] L. W. Daasch et D. C. Smith, *Analyt. Chem.*, **23**, 853 (1951) ; *Chem. Abstr.*, **45**. 10054 d (1951).

[10] L. C. Thomas, *Chem. and. Ind.*, **1957**, 198.

[11] L. C. Thomas and R. A. Chittenden, *Chem. and Ind.*, **1961**, 1913.

The potentiometric titration of the oxidized PSP has stressed the existence of two steps (fig. 9) corresponding to the phosphoric acid.

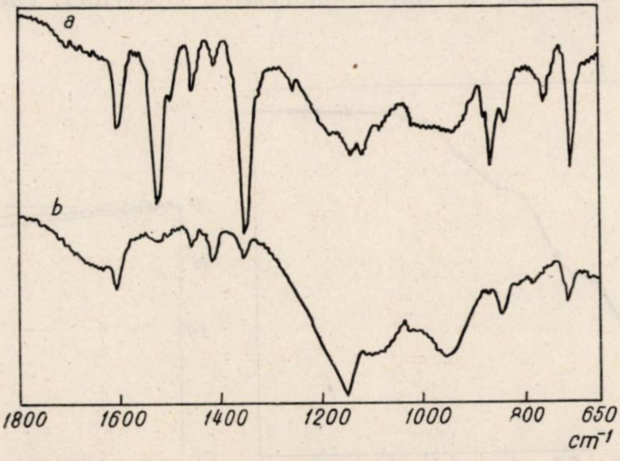


Fig. 7. — The IR spectrum of oxidized PSDP (b), compared to oxidized PSP (a).

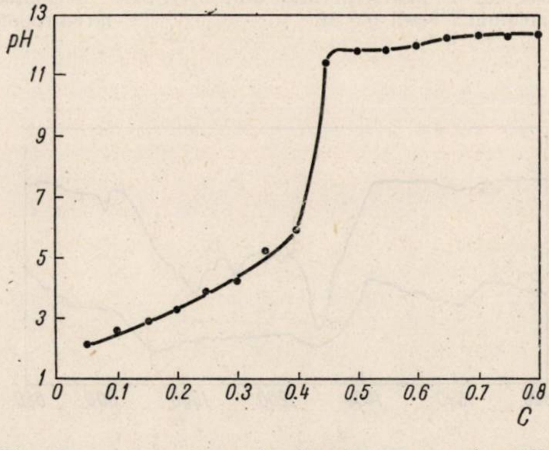


Fig. 8. — Potentiometric titration curve of oxidized PSDP. C = mol NaOH for 1 mol structural unit. Titration medium: NaCl 0.5 M.

The Pk calculated for oxidized PSDP is 3.35 and for oxidized PSP, $Pk_1 = 3.90$ and $Pk_2 = 6.70$. The consumption of sodium hydroxide in the case of oxidized PSP represents 83–95% of the theoretical value. In the case of oxidized PSDP, the consumption varies within large limits: 35 to 83% of the theoretical value, depending on the diameter of the pearl and the content in divinylbenzene. The calcium acetate consumption for the oxidized PSDP is low, between 10 to 30% of the theoretical value, according to cases, and the calcium chloride consumption is nil.

The thermogravimetric study of PSDP (fig. 10, curve a) with a phosphorylation degree of 52% compared to the styrene 8% divinylbenzene copolymer (fig. 10, curve b) shows that the PSDP has a higher thermic stability than the unphosphorylated copolymer. The PSDP looses 48.94% of its weight between 397° and 563°. Within the same limits, the control suffers a practically total decomposition.

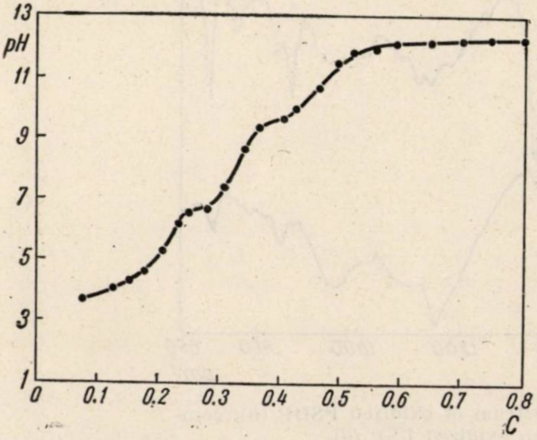


Fig. 9. — Potentiometric titration curve of oxidized PSP. C = mol NaOH for 1 mol structural unit. Titration medium : NaCl 0.5 M.

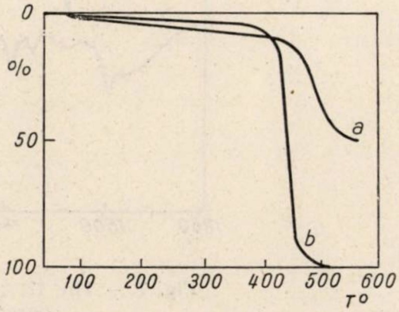


Fig. 10. — Thermic comportment of PSDP (a) compared to unphosphorylated copolymer (b).

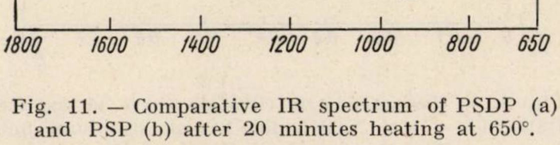


Fig. 11. — Comparative IR spectrum of PSDP (a) and PSP (b) after 20 minutes heating at 650°.

The PSDP has also a higher thermic stability as compared to the PSP. By comparing the IR spectra of both phosphopolymers heated for 20 minutes at 650°, I notice the advanced decomposition of the PSP with a phosphorylation degree of 55% (fig. 11, curve b), as against the PSDP with a phosphorylation degree of 52% (fig. 11, curve a).

## DISCUSSIONS

From the study of figures 2 to 6 it results that only figures 2 and 3 have the same aspect, showing a gradual and nearly uniform change of the phosphorus content, as a consequence of the gradual variation of the parameter under study. But figures 2 and 3 are referring to the variation of the purely physical properties of the copolymers : the diameter of the pearls and the degree of cross-linking. I may draw the conclusion that the permeability of the copolymer pearl plays a decisive role, the degree of phosphorylation decreasing with the increase of the degree of cross-linking or with the increase of the thickness of the phosphorylated layer. Comparing the phosphorylation *versus* time (fig. 6) with the phosphorylation *versus* the diameter of the pearls (fig. 3), I draw the conclusion that as the phosphorylation decreases with the increase of the thickness of the phosphorylated layer, but increases in time, it takes place with priority at the surface of the pearls and advances more and more slowly towards the inner zone. The limited penetration capacity into the pearl of the reacting complex, explains the aspect of the curve on figure 4, showing in fact that the supplementary quantities of complex formed by adding aluminium trichloride can no more enter into contact with the not yet phosphorylated zones of the pearl. The growth of the mobility of the reacting complex by dilution in phosphorus trichloride has as result a limited growth of the degree of phosphorylation, a fact which is exemplified in figure 5.

As through the increasing of the pearl's diameter as through the increase of the quantity of divinyl-benzene, the penetration of the $PCl_3$ $(AlCl_3)$ into the copolymer will be hindered, the interior zones of the pearl will have a less prolongated contact with a smaller quantity of reacting complex. The excess of aromatic nuclei of the copolymer towards the complex favours the formation of diarylated phosphorus.[12] Thus the formation of the diarylated phosphorus will be noticeable at short durations of phosphorylation, as the aromatic component is in excess. The formation of the monoarylated phosphorus will be favoured by the prolongation of the reaction time, a fact which is equivalent to an enrichment of the reacting complex, or to the increase of the quantity of aluminium trichloride employed.

The study made in IR as well as the results of the potentiometric titrations of products with a degree of phosphorylation up to 52% confirm this point of view. The copolymers with a high degree of phosphorylation, obtained by using a higher quantity of aluminium trichloride and a longer reaction time, present two points of inflection on the potentiometric titration curves,[8] corresponding to the two ionogenic groups of the monoarylated phosphorus.

The thermic resistance of the polymers is higher for the phosphorylated polymers than for the unphosphorylated ones, and increases with the quantity of phosphorus in chain.[13] This fact is also observed in the case of the copolymers phosphorylated by me, and confirms the existence of cross-linking through phosphorus.

---

[12] G. M. Kosolapoff, "Friedel Crafts and Related Reactions", vol. 4, Ed. 1, Interscience Publishers N.Y., 1965, p. 216.

[13] A. F. Childs and H. Coates, *Kunststoffe*, **59**, 501 (1964).

## CONCLUSIONS

The degree of phosphorylation of the styrene divinylbenzene copolymer depends not only on the time of reaction but also on the quantity of aluminium trichloride used, and on the permeability of the copolymer pearls towards the reacting complex and the degree of dilution of this complex in phosphorus trichloride. During the phosphorylation diarylated phosphorus is formed in the copolymer, a fact ascertained through study in IR and potentiometric titration.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1069–1073 (1968)

# POLY-1,3,4-OXADIAZOLES. IV

## POLYAMIDES ET POLYURÉES CONTENANT DES CYCLES 1,3,4-OXADIAZOLES

LEONA STOICESCU-CRIVETZ et MARIA BRUMĂ

Institut de Chimie macromoléculaire «P. Poni» de l'Académie, Filiale de Jassy,
41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă

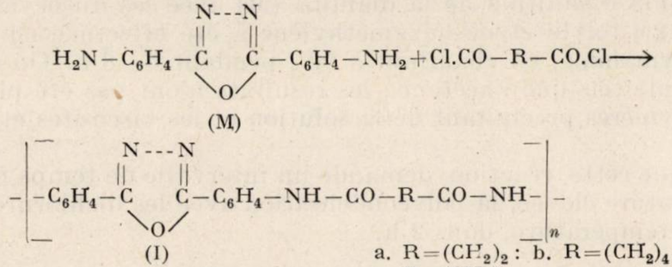
*Reçu le 8 décembre 1967*

On a préparé des polyamides et des polyurées contenant des cycles 1, 3, 4-oxadiazoles dans la chaîne, à partir de 2, 5-bis-($p$-aminophényle)1, 3, 4-oxadiazole et des chlorures des acides dicarboxyliques aliphatiques ou des diisocyanates. Les polymères ont une viscosité inhérente jusqu'à 0,5, ils fondent à une température élevée (350–400°) et ils sont difficilement solubles. Des films peuvent être coulés d'une solution des polyamides.

## INTRODUCTION

Dans une récente publication[1] nous avons décrit la synthèse de quelques polyamides-oxadiazoliques, par la polycondensation du 5-aminotétrazole avec les chlorures des acides dicarboxyliques. Poursuivant nos recherches sur les polymères thermostables, nous avons étudié l'action des dichlorures acides aliphatiques sur le 2, 5-bis-($p$-aminophényle)-1, 3, 4-oxadiazole (M), ce qui nous a permis la préparation de quelques polyamides-oxadiazoliques à haut poids moléculaire I. Le même monomère (M) forme avec les diisocyanates des polyoxadiazolurées II.

A.



$H_2N-C_6H_4-C\ \ C-C_6H_4-NH_2+Cl.CO-R-CO.Cl\longrightarrow$ (M)

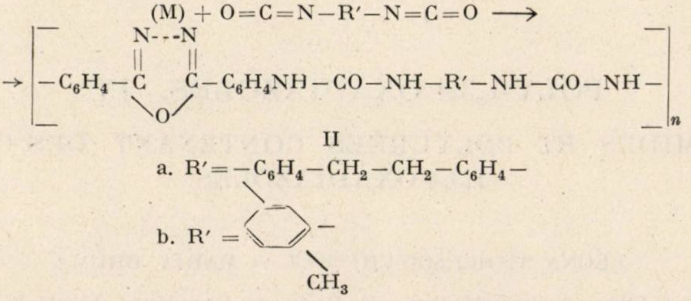
$\left[-C_6H_4-C\ \ C-C_6H_4-NH-CO-R-CO-NH-\right]_n$ (I)

a. $R=(CH_2)_2$ ; b. $R=(CH_2)_4$
c. $R=(CH_2)_8$

---

[1] L. Stoicescu-Crivetz et M. Brumă, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1135 (1966).

B.



$(M) + O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O \longrightarrow$

II

a. $R' = -C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-$

c. $R' = -(CH_2)_6$

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Récemment Saotome et Sato[2] ont obtenu des polyoxadiazolamides par une polycondensation interfaciale des acides dicarboxyliques contenant le cycle oxadiazole avec la *p*-xylylen-diamine. Preston et Black[3] ont préparé des copolyamides hétéro-aromatiques à structure ordonnée, pour leur utilisation à hautes températures. Nos essais d'obtenir des polyamides à partir de (M) par une polycondensation interfaciale n'ont pas donné les résultats escomptés, à cause de l'insolubilité de la diamine hétéro-aromatique dans les solutions aqueuses alcalines. La polycondensation à basse température[4] en solution de diméthylacétamide contenant du LiCl 3%, en l'absence de l'air, en atmosphère inerte, a rendu cette polymérisation assez facile, pour obtenir des polymères à hauts poids moléculaires. Des exemples typiques sont donnés dans la partie expérimentale. Nous avons utilisé les chlorures des acides : succinique, adipique et sébacique, afin d'introduire dans la chaîne du polymère des groupements méthyléniques et d'aboutir à des polymères étirables et plus solubles. Nous avons constaté que la présence des unités aliphatiques ne change pas la rigidité de la chaîne, ainsi que la solubilité. Les polymères I sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels tels que le diméthylsulfoxyde, le *m*-crésol et l'acide formique. Ces polymères changent de couleur mais ne fondent pas jusqu'à 350°, en montrant une perte en poids plus grande vers 400°. Les points de fusion élevés et l'insolubilité des polymères sont en rapport avec la structure ordonnée, la présence des cycles hétéro-aromatiques et les liaisons d'hydrogène entre les chaînes des polymères.[5]

La réaction d'addition de la diamine (M) avec les diisocyanates de dibenzyle, de 2,4-tolyle et de hexaméthylène a été effectuée en solution de diméthylformamide, en chauffant à 90°, pendant 6—8 h. On a essayé d'autres solvants tels que l'acétone ; les résultats n'ont pas été plus favorables, les polymères précipitant de la solution et les viscosités étant plus petites.

Tandis que cette réaction demande un intervalle de temps plus long et une température élevée, la polycondensation avec les dichlorures acides a lieu à basse température, dans 2 h.

---

[2] K. Saotome et K. Sato, *Makromol. Chem.*, **100**, 91 (1967).

[3] J. Preston et W. B. Black, *J. Polymer. Sci.*, **B4**, 267 (1966).

[4] P. W. Morgan, *J. Polymer. Sci.*, **C4**, 1075 (1963).

[5] V. E. Shashoua et W. M. Eareckson, *J. Polymer. Sci.*, **40**, 344 (1959).

*Propriétés des polymères*

Les polymères préparés sont des poudres faiblement colorées qui ne fondent pas jusqu'à 350°, difficilement solubles, à savoir les polyamides I sont insolubles dans les solvants organiques usuels, étant solubles en diméthylformamide et diméthylacétamide contenant du LiCl à 3%, et en acide sulfurique. Les polyurées II sont solubles en solvants amidiques, acide sulfurique et en acide formique.

Des films clairs peuvent être coulés de leurs solutions dans le diméthylacétamide.

Les viscosités inhérentes mesurées dans le DMA contenant du LiCl 3% se situent entre 0,30 et 0,55.

Les analyses élémentaires et les spectres en IR, déterminés à l'état solide (dans le KBr) correspondent assez bien aux structures proposées, conformément aux schémas A et B.

Les spectres en IR des polymères I et II montrent essentiellement les mêmes bandes caractéristiques que celles observées dans le cas du composé modèle préparé III. Généralement les spectres en IR confirment la présence des bandes larges dans la région de 3 300 à 3 350 cm $^{-1}$ pour le NH, et à 1 660 cm $^{-1}$ attribuable au carbonyle amidique.[6]

On observe de même, dans tous les spectres des polymères étudiés, des bandes à 990 et 1 620 cm $^{-1}$ d'intensité variable, qui ont déjà été signalées dans la littérature concernant les polyoxadiazoles.[7] La présence des groupements $CH_2$ est révélée par l'existence d'un pic à 2 900 cm $^{-1}$. La bande amide est absente dans le spectre du monomère (M).

Nous avons étudié la stabilité thermique des polymères dans l'air et nous avons calculé la variation en poids par rapport à la température, pour une hausse programmée à 12° par minute.

Les pertes en poids par chauffage à différentes températures sont groupées dans le tableau 2. On remarque pour la plupart des polymères une température au début de la décomposition proche de 300°, au-dessus de 350—400° la vitesse de décomposition étant très rapide. Il s'ensuit que les polyamides et les polyurées contenant des cycles oxadiazoliques dans la chaîne sont plus stables que les polyoxadiazoles aliphatiques et moins stables que les polyoxadiazoles complètement aromatiques.[8]

Les poids moléculaires atteints sont suffisamment élevés pour que ces polymères forment des films de leurs solutions dans les solvants amidiques. Des fibres ont été préparées par le filage du polymère IIc à l'état fondu.

Les tableaux 1 et 2 résument les données concernant les polymères préparés dans le présent travail.

---

[6] K. Hayashi et Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **90**, 198 (1966).
[7] B. M. Culbertson et R. Murphy, *J. Polymer. Sci.*, **B4**, 249 (1966).
[8] Y. Iwakura, K. Uno et S. Hara, *Makromol. Chem.*, **95**, 248 (1966).

*Tableau 1*

**Préparation des poly-1.3,4-oxadiazoles I et II**

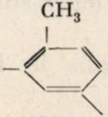
| Polymère | R | R′ | Monomères | | | Solvant ml | Temps h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (M) g | Dichlorure g | Diisocyanate g | | |
| Ia | $(CH_2)_2$ | | 2,52 | 1,55 | | 25 | 2 |
| Ib | $(CH_2)_4$ | | 2,52 | 1,83 | | 30 | 2 |
| Ic | $(CH_2)_4$ | | 2,52 | 2,39 | | 40 | 2 |
| IIa | | $-C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4-$ | 2,52 | | 2,64 | 50 | 2 |
| IIb | |  | 2,52 | | 1,74 | 40 | 3 |
| IIc | | $(CH_2)_6$ | 2,52 | | 1,68 | 40 | 7 |

*Tableau 2*

**Caractérisation des poly-1, 3, 4-oxadiazoles I et II**

| Polymère | P fus 0° | $\eta$. inh. | Analyses N % | | A.T.G. perte en poids % | | | Spectres en IR $cm^{-1}$ NH C=O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | calculé | trouvé | 200° | 300° | 400° | |
| Ia | >350 | 0,38 | 16,76 | 16,23 | 0,18 | 2,7 | 10,9 | 986, 1188, 3325, 1680 |
| Ib | >350 | 0,42 | 15,46 | 15,08 | 0,3 | 3,7 | 12,3 | 976, 1190, 3350, 1670 |
| Ic | >350 | 0,52 | 13,86 | 13,30 | 0,8 | 4,2 | 16,2 | 982, 1192, 3340, 1674 |
| IIa | >350 | 0,42 | 16,27 | 15,69 | 0,9 | 4,8 | 23,1 | 980, 1190, 3300, 1660 |
| IIb | >350 | 0,37 | 19,71 | 19,62 | 2,6 | 7,5 | 31,4 | 986, 1190, 3400, 1668 |
| IIc | >350 | 0,45 | 20,00 | 19,73 | 1,7 | 7,7 | 32,8 | 978, 1190, 3350, 1640 |

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Monomères et intermédiaires*

*Le 2,5-bis*(p-*aminophényl*) *1,3,4-oxadiazole* (*M*) a été préparé d'après un brevet[9] par l'action de la hydrazine sur l'acide *p*-aminobenzoïque, en présence de l'acide polyphosphorique. P. fus. à 257° (dioxanne – éthanol – eau).

Les dichlorures des acides dicarboxyliques aliphatiques ont été préparés à partir des acides correspondants et du chlorure de thionyle[1] et distillés sous pression réduite.

Les diisocyanates de hexaméthylène, dibenzyle et 2,4-tolyle (produits commerciaux) ont été purifiés par distillation sous pression réduite, sous courant d'azote.

Le diméthylformamide (DMF) distillé avec une colonne de 1,5 m sous pression réduite. P. ébull. 12 mm 47°. Le diméthylacétamide : P. ébull. = 84°/ 32 mm.

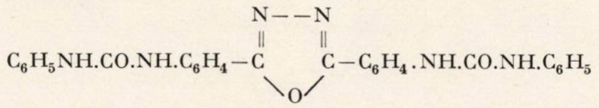
*Polyamides I.* Les polyamides-oxadiazoles I ont été synthétisés à partir de la diamine hétéro-aromatique (M) et des dichlorures des acides aliphatiques, par polycondensation en solution à basse température. On a utilisé comme solvant le DMA, contenant 3 % de LiCl. Le procédé est illustré par l'exemple suivant :

---

[9] A. Siegrist, Swiss Patent 383 985, *Chem. Abstr.*, **62**, 14687 (1965).

*Polyamide Ib.* Une solution de 2,52 g (0,01 M) du monomère (M) dans 25ml de DMA et de LiCl (3 %) contenue dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur et d'un tube à barbotage de gaz est refroidie à $-20°$, sous courant d'azote. On ajoute 1,83 g (0,01 M) de chlorure adipique, en agitant fortement. Après 30 minutes on enlève le bain glacé et la température de la solution s'élève à 0°. On maintient cette température encore 30 minutes et on la fait élever à 25°. Après une heure la polymérisation est complète. On verse la solution dans du méthanol, le polymère est précipité, on filtre et on sèche. On purifie par dissolution dans le DMF et reprécipitation à méthanol. On lave à l'eau, puis au méthanol et on sèche à 100°, sous vide.

Le produit d'addition du monomère (M) avec l'isocyanate de phényle :



III.

a été préparé comme modèle pour les spectres en IR.

Une solution de 2,52 g (0,01 M) de (M) dans 90ml d'acétone est chauffée à 50°, sous courant d'azote. On ajoute une solution de 2,83 g (0,02 M) d'isocyanate de phényle dans 10 ml d'acétone, sous agitation. On maintient à 50° pendant trois heures, puis on laisse à la température ambiante 24 h, on filtre et on sèche. Produit faiblement coloré, insoluble dans les solvants usuels, soluble dans le DMF. Il ne fond pas jusqu'à 350°.

$C_{28}H_{22}N_6O_3(490)$

*Calculé* : N 17,14 %

*Trouvé* : N 17,31 %

Le spectre en IR montre la présence du NH à 3 350cm$^{-1}$, du $C=O$ à 1 670 cm$^{-1}$ et pour le cycle oxadiazole à 980 et 1 190 cm$^{-1}$. Tel qu'il était à prévoir, les spectres d'absorption en IR des polymères II sont tout à fait comparables à celui du composé modèle.

*Polyoxadiazoles-urées II.* Les réactions d'addition des diamines aux diisocyanates ont été effectuées en solution de DMF en l'absence de l'air sur des quantités équimoléculaires de réactifs. Les solvants et les réactifs ont été rigoureusement séchés et rectifiés.

Exemple: Polymère IIa. Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un tube à barbotage d'azote et d'un tube à $CaCl_2$, on introduit 2,52 g (0,01 M) de (M) dans 25 ml de DMF. On fait passer un courant d'azote dans l'appareil et on ajoute une solution de 2,64 g (0,01 M) d'isocyanate de dibenzyle dans 20 ml de DMF. La solution est chauffée à 90° pendant 2 h sous agitation. Après le refroidissement, on verse la solution dans du méthanol, on filtre le précipité, on lave à méthanol et on sèche. On redissout dans le DMF et on précipite à l'eau. Après le filtrage, on lave au méthanol et on sèche à 100° sous pression réduite, P. fus. à $> 350°$.

Les points de fusion ont été déterminés au microscope.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide du viscosimètre d'Ostwald dans le DMA 0,5 % contenant du LiCl 3 %, à 20°.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées au moyen d'un dérivatographe I. Paulik, étant conduites, en présence de l'air, sur des échantillons de 15 à 20 mg de polymère, pour un régime de chauffage de 12° par minute.

Les spectres en IR ont été pris sur un spectrographe Unicam SP 200 (pastille de BrK) par M$^{me}$ C. Bernic.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1069–1073 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1075–1084 (1968)

# INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES. XVII[1]

## ADDITION OF HALOGENS TO *cis*-3.4-DICHLOROCYCLOBUTENE

MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, I. G. DINULESCU, ADINA JUVARA
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Polizu 1

*Received February 22, 1968*

The addition of chlorine and bromine to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene is studied. By chlorine addition in methylene chloride as a solvent two stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes, **1** and **2**, are obtained. In acetic acid a single tetrachloroderivative (**1**) is obtained along with a trichloroacetoxycyclobutane. Bromine yields by addition in methylene chloride two dichloro-dibromo-cyclobutanes (**8** and **9**); in acetic acid only **8** is obtained. The configuration of the stereoisomeric tetrahalo-cyclobutanes has been determined by means of NMR spectroscopy. The mechanism of halogen addition to cyclobutenes under homolytic and heterolytic conditions is discussed.

The behaviour of *cis*-3.4-dichlorocyclobutene[2,3] towards halogens is somewhat different from that of the related hydrocarbon, cyclobutene. In non-polar solvents the latter reacts easily with bromine and chlorine giving predominantly the corresponding *trans*-1.2-dihalo-cyclobutanes.[4]

In contrast, *cis*-3.4-dichlorocyclobutene is rather inert towards halogen addition. For instance a solution of bromine in water or in carbon tetrachloride is only slowly decolourized. Exposure to light strongly accelerates addition of halogen to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene in non-polar solvents. The reaction is then, at least in part, homolytic. In the light, as well as in the dark, one obtains a mixture of stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalogenated compounds, the product distribution of the isomers obtained under both conditions being only slightly different (see tables

---

[1] Part XVI: M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **13**, 505 (1968).

[2] M. Avram, I. G. Dinulescu, M. Elian, M. Fărcaşiu, E. Marica, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 372 (1964).

[3] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. D. Mateescu, E. Sliam and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 382 (1964).

[4] M. Avram, E. Marica and C. D. Nenitzescu, *Studii şi Cerc. Chim., Bucharest*, **7**, 155 (1959).

1 and 2). One of these stereoisomers obviously results from a *cis* addition of halogen to the double bond. This observation prompted us to investigate the addition of chlorine and bromine to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene more thoroughly.

There are only scant literature data about the mechanism and stereochemistry of halogen addition to strained unsaturated cyclic systems.[5,6] The rule of *trans* addition governs the addition to acyclic alkenes and to cyclic alkenes of the cyclohexene type, both in polar and non-polar solvents.[5] On the other hand, *cis* addition of chlorine and bromine is rarely encountered. *cis* Additions of chlorine to acenaphthylene[7] and to phenanthrene[8], in acetic acid, should be mentioned in this respect. It has been shown recently that the addition of chlorine[2,9] and bromine[10] to cyclooctatetraene is also *cis*. With the endoxo-bicyclohexane system the addition products may vary depending on reaction conditions applied.[11] The *cis* addition of bromine is favoured by light, which indicates a homolytic mechanism, whereas *trans* addition occurs under heterolytic conditions. A small amount of a *cis* addition product has been found also in the reaction of bromine with tricyclodecatriene derivatives,[12] together with the transanular addition product.[13] In two recent papers[14,15] Poutsma showed that the addition of chlorine to alkenes in non-polar solvents may proceed by competitive ionic and radicalic mechanisms, the relative extent of which depending upon the nature of the alkene and the conditions used.

In order to elucidate the mechanism and the stereochemistry of halogen addition to the double bond in *cis*-3.4-dichlorocyclobutene, we undertook a series of experiments, carried out in the dark as well as in the light, with and without inhibitor, in polar and in non-polar solvents. The crude reaction product was analyzed by vapour phase chromatography. The stereoisomers were separated by distillation followed by chromatography on an aluminium oxide column, and recrystallization. The steric configuration of the isomers was determined by means of NMR spectroscopy.

*Addition of chlorine to* cis-*3.4-dichlorocyclobutene in non-polar solvents*. In methylene chloride or in carbon tetrachloride a mixture of two 1.2.3.4-tetrachlorocyclobutanes was obtained, one with m.p. 68°, the other with m.p. 25°. Formally three stereoisomeric 1.2.3.4-tetrachlorocyclobutanes (**1**, **2**, **3**) may result from this reaction :

---

[5] E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Henry Holt and Co Inc., New York, 1959, p. 520.

[6] E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill Comp., New York, 1962, p. 349.

[7] S. J. Cristol, F. R. Sternitz and P. R. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4939 (1956).

[8] P. B. de la Mare and N. Klassen, *Chem. and Ind.*, **1960**, 498.

[9] R. Huisgen, G. Boche, W. Hechtl and H. Huber, *Angew. Chem.*, **78**, 595 (1966).

[10] R. Huisgen and G. Boche, *Tetrahedron Letters*, 1769 (1965).

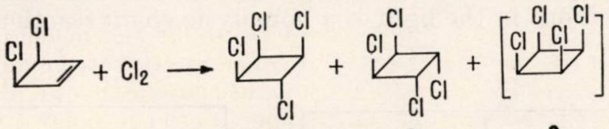
[11] J. A. Benson and R. Swidler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4057 (1954).

[12] D. G. Farum, K. L. Gaston and D. W. Johnson, *Tetrahedron Letters*, 3861 (1965).

[13] M. Avram, Gh. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **636**, 174 (1960).

[14] M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2172, 4235 (1965).

[15] M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2161, 4293 (1965).



**1** **2** **3**

Compound **1**, — by *trans* addition of chlorine to the double bond — should have a NMR spectrum of the $AB_2C$ type. *cis* Addition would lead to compounds **2** and **3** which should show only one NMR absorption.

The NMR spectrum of the compound with m.p. 68° (Fig. 1 a) presented two multiplets between $\delta$ 4.15—4.50 and $\delta$ 4.65—5.10 ppm. The integrated areas of these multiplets were in the ratio 3 : 1. This $AB_2C$ type spectrum indicated configuration **1** for the compound with m.p. 68°.

Only one signal, at $\delta$ 4.71 ppm, was recorded in the spectrum of the stereoisomer with m.p. 25° (Fig. 1 b). In order to decide between the two possible configurations, **2** and **3**, the compound was subjected to partial dehalogenation; it led to *trans*-3.4-dichlorocyclobutene, [16,17] which can result only from the compound with configuration **2**.

The results of the gas-chromatographic analysis of the reaction products are given in table 1.

*Table 1*

**Addition of chlorine to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene**

| Solvent | Time | Products % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | Unidentified compounds | 5 |
| Methylene chloride [a)] | 36 hr | 57.4 | 38.3 | 4.3 | |
| Methylene chloride [b)] | 1—2 min | 49.1 | 40.6 | 10.1 | |
| Acetic acid (anh) [a)] | 36 hr | 35.4 | 3 | 18.0 | 43.6 |
| Acetic acid ($H_2O$) [a)] | 36 hr | 99.0 | | | |
| Ice, water (KOH) [a)] | 10 min | 61.9 | 31.7 | 6.3 | |

a) in the dark : b) in the light.

On irradiation with ultraviolet light or with the light supplied by a 500 W bulb, in methylene chloride, the chlorine addition showed an induction period of several minutes. This could be suppressed by working in the absence of air, under argon. Under these conditions the reaction was exothermic and ended after several seconds. The crude material contained variable quantities (2—10%) of unsaturated impurities, evidenced by

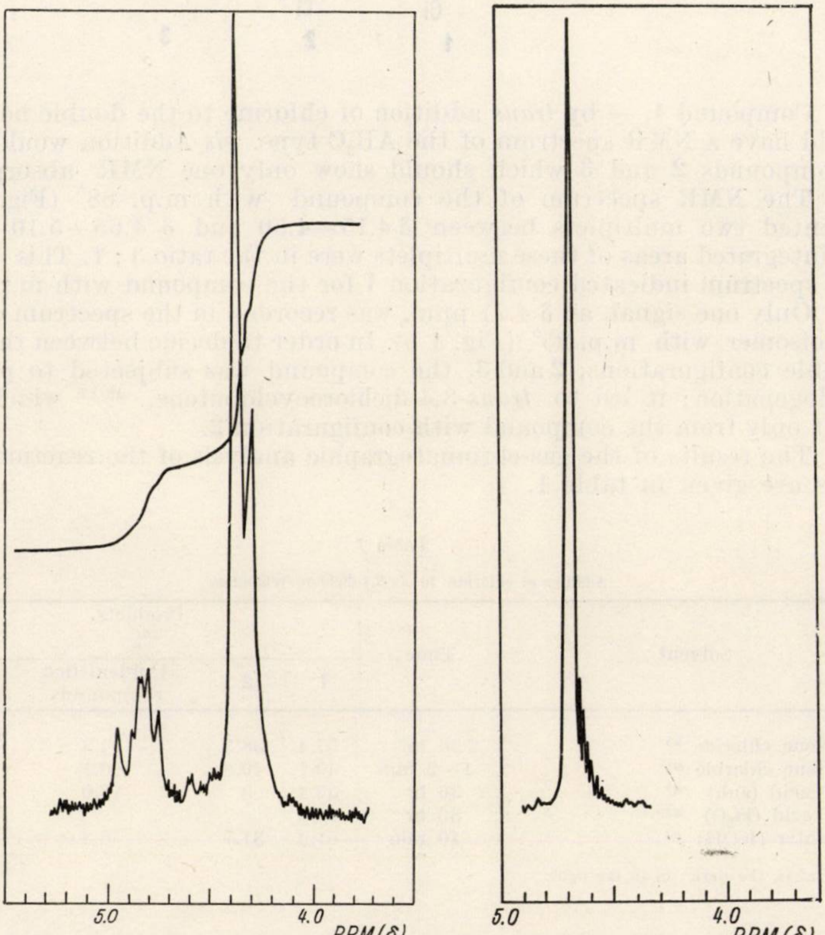
---

[16] M. Avram, Gh. D. Mateescu, M. Rențea, I. G. Dinulescu, and C. D. Nenitzescu, *Revue Roumaine de Chimie,* **13,** 1095 (1968).,

[17] G. F. Emerson, L. Watts and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87,** 131 (1965).

the IR and NMR spectra of the mixture together with the two stereoisomers. The percentage of unsaturated compounds increased on prolonged exposure to ultraviolet light.

From the above observations it can be assumed that addition of chlorine carried out in the light is a homolytic chain reaction, initiated by free atoms of chlorine. The double bond of the planar molecule of *cis*-dichlorocyclobutene may be attacked by a chlorine atom either from the *trans* or the *cis* side (with respect to the chloro-substituents). The radi-

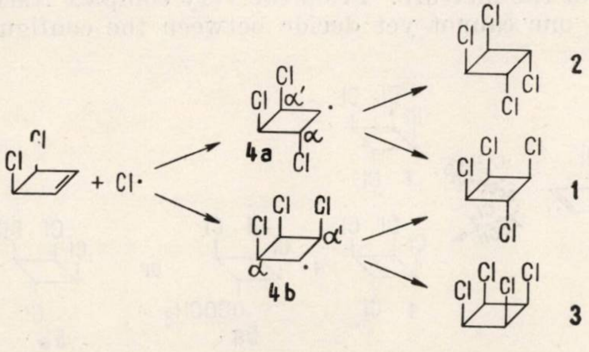


*a* *b*

Fig. 1. — NMR spectra (60 $Mcs^{-1}$) of the stereoisomeric 1.2.3.4-tetrachlorocyclobutanes.

*a*, Stereoisomer **1**, with m.p. 68°; *b*, Stereoisomer **2**, with m.p. 25°. (The two samples dissolved in carbon tetrachloride; TMS internal standard.)

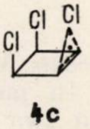
calic intermediate then are either **4a** or **4b**. They may react further with chlorine molecules :



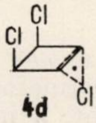
In the case of the intermediate **4a**, a *trans* attack (with respect to the α chloro-substituent) by the chlorine molecule, is *cis* with respect to the α′ chloro atom, and vice-versa. This configurational peculiarity of the intermediate **4a** thus shows the apparent *cis* addition to be actually a *trans* one.

By applying the same reasoning to the intermediate **4b**, we should expect the formation of stereoisomer **3** along with **1**. Since the former is not actually found, we must admit either that **4a** is the unique intermediate, or that **4b**, if formed, cannot give rise to product **3** because of the high compression between the four *all-cis* chloro atoms.

Chloronium radicals[18] like **4c** and **4d** as intermediates may also be taken into consideration. But if we assume that the ring opening takes place only by a *trans* attack, the only reaction product should be **1**. The actual formation of **2** in addition to **1** thus rules out this possibility.



**4c**



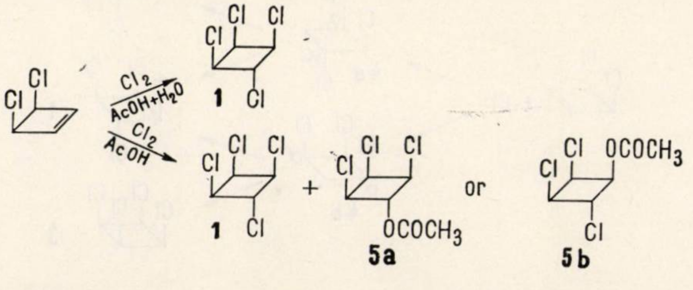
**4d**

*Addition of chlorine in polar solvents.* In acetic acid the chlorine addition to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene was slow in the dark and was not accelerated on exposure to diffuse light or to ultraviolet light. Unexpectedly, the nature of the reaction products depended upon the water content of the acetic acid employed. From the reaction in acetic acid with 1% water, stereoisomer **1** was obtained in over 99% purity (table 1) after precipitation with water. The same product was obtained in 90% acetic acid, but in this case the reaction was faster and more exothermic. When the addition was carried out in 100% acetic acid, 1.2.3-trichloro-4-acetoxycyclobutane (**5**) was obtained, by solvolytic addition of acetic acid, beside 1.2.3.4-tetrachlorocyclobutane (**1**). Gas-chromatographic analysis

---

[18] P. S. Skell and R. P. Pavlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2956 (1964).

(table 1) indicated the approximate composition : 35% **1**, 3% **2** and 43–44% **5**, along with several minor components, 1–7% each, accounting for 15–18% of the mixture. From the very complex NMR spectrum of compound **5** one cannot yet decide between the configurations **5a** and **5b**.



By reducing the acetoxy-derivative **5** with $LiAlH_4$, 2.3.4-trichlorocyclobutanol (**6**) could be isolated.

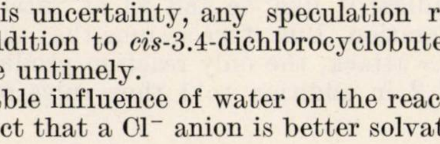
Unfortunately we have not been able to bring about the oxidation of the trichlorocyclobutanol **6**. The corresponding ketone would have helped us establish, by means of NMR spectroscopy, whether the solvolytic addition product possesses the configuration **5a** or **5b**, as formulated above.

Surprisingly, by treating the trichlorocyclobutanol **6** with phosphorus pentachloride, in order to obtain the corresponding stereoisomeric tetrachlorocyclobutane, we could only isolate the tris(trichlorocyclobutyl)-phosphate **7**, very stable, with m.p. 190°.

In view of this uncertainty, any speculation regarding the mechanism of chlorine addition to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene in polar solvents, would obviously be untimely.

The considerable influence of water on the reaction products can be explained by the fact that a $Cl^-$ anion is better solvated by water than by acetic acid.

*Addition of bromine in non-polar solvents.* We worked under the same conditions as for the chlorine addition. In methylene chloride, both in the dark and in the light, a mixture of two 1.2-dibromo-3.4-dichlorocyclobutanes was obtained, from which a solid, crystallized isomer with m.p. 65°, and a liquid isomer with b.p. 110°/4 mm were isolated (table 2). The NMR spectrum of the compound with m.p. 65° (Fig. 2a), of $AB_2C$ type, similar to that of tetrachlorocyclobutane **1**, presented two multiplets at $\delta$ 4.30–4.70 and $\delta$ 4.75–5.10 ppm, in the ratio 3 : 1, which indicates the configuration **8**. The NMR spectrum of the liquid stereoisomer (Fig. 2b) was a typical AA′BB′ spectrum, centered at $\delta$ 5.02 ppm. By analogy with **2**, configuration **9** is attributed to this compound.



In order to ensure homolytic conditions, in addition to ultraviolet light or the light supplied by a 500 W bulb, a catalytic amount of silver acetate was used, which in the presence of bromine in carbon tetrachloride solution undergoes homolytic decomposition when slightly heated.[19] In this case the reaction was exothermic and started immediately, leading to the mixture of the two isomers in which the stereoisomer **8** predominated. Like the chlorine addition the reaction with bromine was typically homolytic.

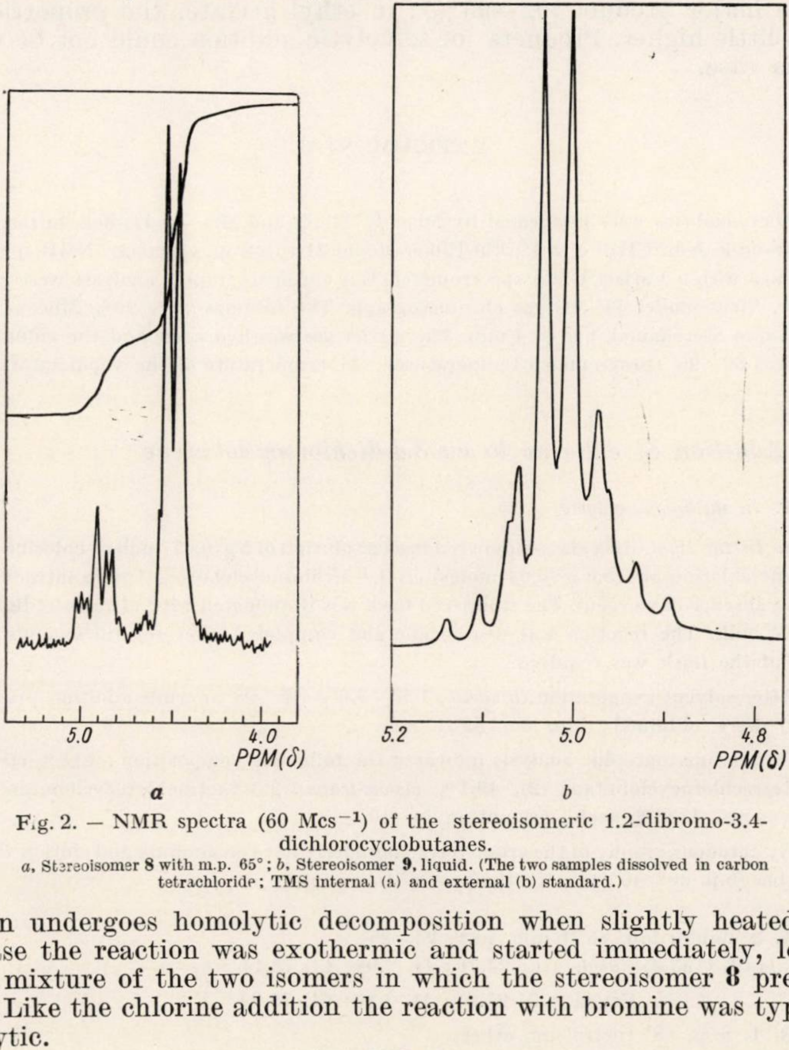


Fig. 2. — NMR spectra (60 $Mcs^{-1}$) of the stereoisomeric 1.2-dibromo-3.4-dichlorocyclobutanes.

*a*, Stereoisomer **8** with m.p. 65°; *b*, Stereoisomer **9**, liquid. (The two samples dissolved in carbon tetrachloride; TMS internal (a) and external (b) standard.)

*Table 2*

**Addition of bromine to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene**

| Solvent | Time | Products % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **8** | **9** | Impurities |
| Methylene chloride a) | 36 hr | 63.3 | 36.0 | <1 |
| Methylene chloride b) | 2–3 min | 61.5 | 38.0 | <1 |
| Acetic acid a) | 36 hr | 92.2 | 7.0 | <1 |

a) in the dark; b) in the light.

---

[19] C. V. WILSON, "Organic Reactions", vol. 9, John Wiley Inc., New York, 1957, p. 332 and the literature therein cited.

*Addition of bromine in polar solvents.* Additions in acetic acid, methanol and ethyl acetate were carried out. The reactions were not accelerated by light. In acetic acid and in methanol the isomer **8** was obtained as the major product (92—95%); in ethyl acetate, the proportion of **9** was a little higher. Products of solvolytic addition could not be isolated in this case.

## EXPERIMENTAL

Microanalyses were performed by Miss E. Şliam and Mrs. V. Daniel. Infrared spectra were run on a Jena UR10 or a Perkin-Elmer Model 21 spectrophotometer. NMR spectra were determined with a Varian A-60A spectrometer. Gas chromatographic analyses were carried out on a Dr. Virus model TP 500 gas chromatograph. The columns were 20% Silicone SE30 on 0.2—0.3 mm Sterchamol, 1 m × 4 mm. The carrier gas was hydrogen and the column temperature was 60—90° (programmed temperature); the temperature of the vaporizator was 115°.

### *Addition of chlorine to* cis-*3.4-dichlorocyclobutene*

1. *In methylene chloride*

a. *In the light.* In a glass-stoppered flask a solution of 5 g (0.07 moles) chlorine in 50 ml methylene chloride and 5.0 g (0.04 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene [2] were introduced under argon (in absence of oxygen). The stoppered flask was illuminated with ultraviolet light or with a 500 W bulb. The reaction was exothermic and completed after several seconds; external cooling of the flask was required.

After solvent evaporation *in vacuo*, 7.35—7.6 g (95—98%) crude addition product (oily crystals) were obtained; b.p. 80—85°/1 mm.

Gas-chromatographic analysis indicated the following composition: 40.6% *cis-trans-cis*-1.2.3.4-tetrachlorocyclobutane (**2**), 49.1% *cis-cis-trans*-1.2.3.4-tetrachlorocyclobutane (**1**) and 4 components, 1—3% each, accounting for 10%.

By chromatography of the crude tetrachloroderivative on alumina and elution with petroleum ether (b.p. 30—40°) two fractions were isolated:

A. **2**, liquid, b.p. 85°/1 mm, m.p. 24—25°.

$C_4H_4Cl_4$ (193.4) *Calcd.* : C, 24.78; H, 2.08; Cl, 73.14

*Found* : C, 24.61; H, 2.17; Cl, 73.34

B. **1**, m.p. 68° (petroleum ether).

$C_4H_4Cl_4$ (193.4) *Calcd.* : C, 24.78; H, 2.08; Cl, 73.14

*Found* : C, 24.94; H, 2.11; Cl, 72.82

b. *In the dark.* Working as above with 5.0 g (0.04 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene and excess of chlorine, in methylene chloride, and the mixture being kept at room temperature, in the dark, for 36 hrs, 7.6 g (98%) crude addition product were obtained. Gas chromatographic analysis indicated the following composition: 38.3% **2**, 57.4% **1** and four unidentified components accounting for 4%. By chromatography of the crude tetrachloro-derivative on alumina and elution with petroleum ether, pure **1** and **2** were isolated. The IR and NMR spectra were identical with those of the compounds **1** and **2** obtained in the light.

2. *In acetic acid*

a. *Acetic acid with water.* 5.0 g (0.04 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene and a solution of 7 g (0.1 moles) chlorine in 50 ml acetic acid (with 1 % water) were introduced in a glass-stoppered flask and the mixture kept at room temperature, in the dark, for 36 hrs. On pouring the mixture in 500 ml water, with stirring, 7.5 g (97 %) colourless crystals of **1** (98–99 % purity) were obtained. By recrystallization from ligroin pure **1**, m.p. 68°, was obtained. The IR and NMR spectra were identical with those of an authentic sample.

b. *Anhydrous acetic acid.* 10 g (0.08 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene and a solution of 10 g (0.14 moles) chlorine in 100 ml anhydrous acetic acid (purity controlled by conductometry) were left in the dark, in a stoppered-flask. After 36 hrs the mixture was poured into water and the oily product extracted with methylene chloride. Evaporation of the solvent *in vacuo* yielded 14.2 g crude addition product which was analysed by gas chromatography. The following components were found : 35.4 % **1**, 43.6 % *trans-cis-cis*-2.3.4-trichloroacetoxycyclobutane (**5**) and 3 unidentified components accounting for 18 % ; in some runs 1–3 % compound **2** was found. The crude mixture was fractionated by distillation yielding pure **1**, b.p. 95°/5 mm, m.p. 68°, and **5**, b.p. 135°/5 mm, m.p. 65° (from ligroin or methanol).

$C_6H_7Cl_3O_2$ (217.5) *Calcd.* : C, 33.13 ; H, 3.24 ; Cl, 48.90

*Found* : C, 33.23 ; H, 3.29 ; Cl, 46.96

3. *In ice-water and KOH*

In a well stirred mixture of 2.4 g (20 mmoles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene in 50 g ice and 0.1 ml 40 % potassium hydroxide, a stream of chlorine was passed. The oily layer was extracted with methylene chloride and, after solvent evaporation, 3.1 g (80 %) oily crystalls were obtained. The crude product had the following composition : 31.7 % **2**, 61.9 % **1** and 6.3 % unidentified impurities.

*2.3.4-Trichlorocyclobutanol* (**6**)

Into a suspension of 0.6 g lithium aluminium hydride in 50 ml ether, a solution of 4.35 g (20 mmoles) **5** in 20 ml ether was added dropwise ; the mixture was kept at room temperature for 15 min. Water was added and, after working up, 2.8 g (80 %) **6**, m.p. 103.5° (from methanol) were obtained.

$C_4H_5Cl_3O$ (175.5) *Calcd.* : C, 27.39 ; H, 2.87 ; Cl, 60.63

*Found* : C, 27.66 ; H, 3.30 ; Cl, 60.62

*Tris (2.3.4-trichlorocyclobutyl)phosphate* (**7**)

A solution of 0.52 g (3 mmoles) **6** in 10 ml carbon tetrachloride and 1 g (5 mmoles) phosphorus pentachloride were boiled for 6 hrs. The crystals deposited on the flask were filtered and recrystallized from methanol or carbon tetrachloride. 0.35 g **7**, m.p. 190°, were obtained.

$C_{12}H_{12}Cl_9O_4P$ (570.3) *Calcd.* : C, 25.27 ; H, 2.12 ; Cl, 55.96 ; P, 5.43

*Found* : C, 26.09 ; H, 2.36 ; Cl, 55.41 ; P, 4.71

## *Addition of bromine to* cis-*3.4-dichlorocyclobutene*

1. *In methylene chloride*

a. *In the light.* In a glass stoppered flask a solution of 5.0 g (0.04 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene in 25 ml methylene chloride and 2 ml (6.4 g, 0.04 mmoles) bromine in 20 ml methylene chloride were introduced under argon (in absence of air). The cooled stoppered flask was irradiated with ultraviolet light. The reaction was exothermic and external cooling was required.

After solvent evaporation *in vacuo*, 10.6–11 g (93–96%) crude addition product was obtained. Gas chromatographic analyses indicated the following composition : 61.5% *trans*-1.2-dibromo-*cis*, *cis*-3.4-dichlorocyclobutane (**8**) and 38.0% *cis*-1.2-dibromo-*trans*, *cis*-3.4-dichlorocyclobutane (**9**) and small amounts of unsaturated impurities. By the chromatography of the crude dibromo-dichloro-derivative on alumina and elution with petroleum ether, two fractions were isolated :

A. **9**, liquid, b.p. 110°/4 mm.
$C_4H_4Cl_2Br_2$ (282.8)
*Calcd.* : C, 16.99 ; H, 1.42 ; Cl+Br, 81.59
*Found* : C, 16.91 ; H, 1.63 ; Cl+Br, 81.35

B. **8**, m.p. 65° (from ligroin).
$C_4H_4Cl_2Br_2$ (282.8)
*Calcd.* : C, 16.99 ; H, 1.42 ; Cl+Br, 81.59
*Found* : C, 17.17 ; H, 1.45 ; Cl+Br, 81.26

b. *In the dark.* The reaction was carried out in the dark and the procedure described above was followed.

The results are listed in table 2.

2. *In acetic acid*

12.3 g (0.1 moles) *cis*-3.4-dichlorocyclobutene were treated with a solution of 16 g (5 ml, 0.1 moles) bromine in 50 ml acetic acid, and the mixture kept at room temperature for 36 hrs. The colourless solution was poured into water, and the crystals which separated were filtered. 22.6 g (80%) **8** were obtained.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1085–1095 (1968)

# INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES. XVIII[1]

## ELIMINATION OF HYDROGEN HALIDES FROM STEREOISOMERIC 1.2.3.4-TETRAHALO-CYCLOBUTANES

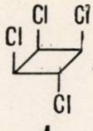
MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, I. G. DINULESCU, I. POGANY
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Polizu 1

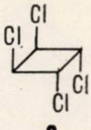
*Received February 22, 1968*

Dehydrohalogenation of the stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes **1**–**4**, obtained by chlorine or bromine addition to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene with methanolic potassium hydroxide, is studied. The mechanism of the elimination reaction and the structure of the resulting trihalo-cyclobutenes are discussed.

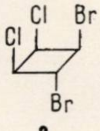
We have previously shown[1] that stereoisomeric tetrachloro- or dichloro-dibromocyclobutanes **1**–**4** can be obtained, by chlorine or bromine addition to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene.



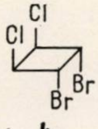
**1**



**2**

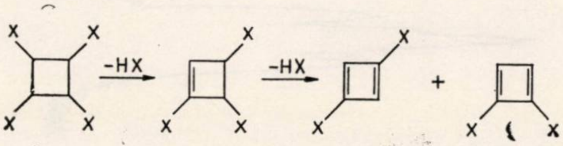


**3**



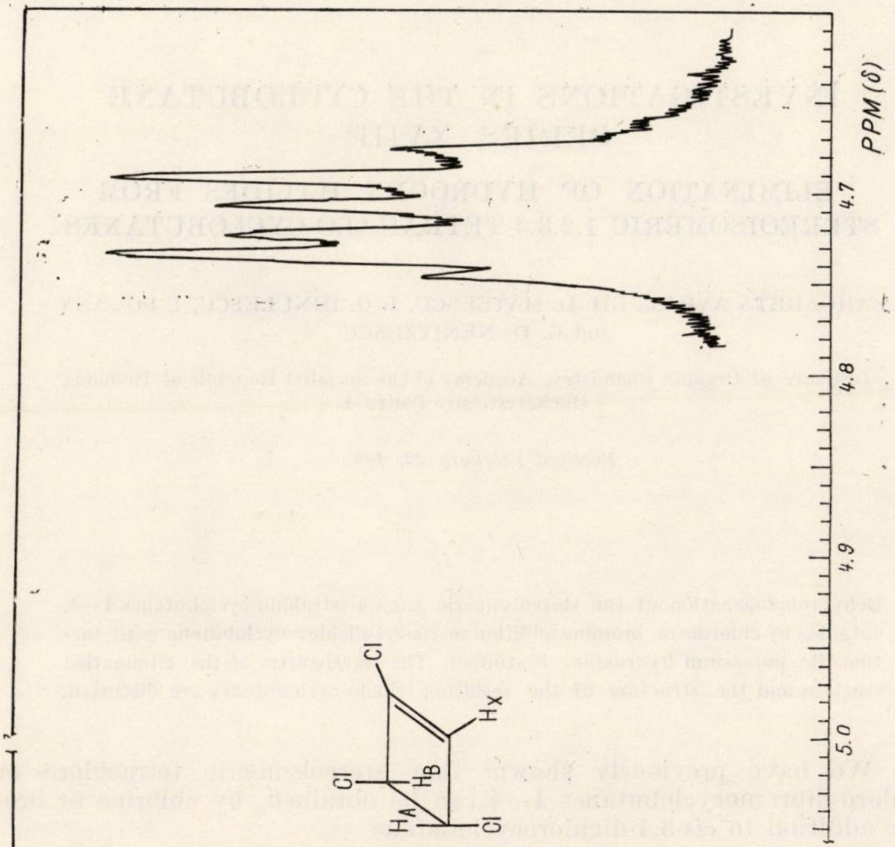
**4**

Elimination of hydrogen halide from these compounds with bases seemed to be a possible path towards dihalo-cyclobutadienes.



---

[1] Part XVII: M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, A. Juvara and C. D. Nenitzescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **13**, 1075 (1968).



a

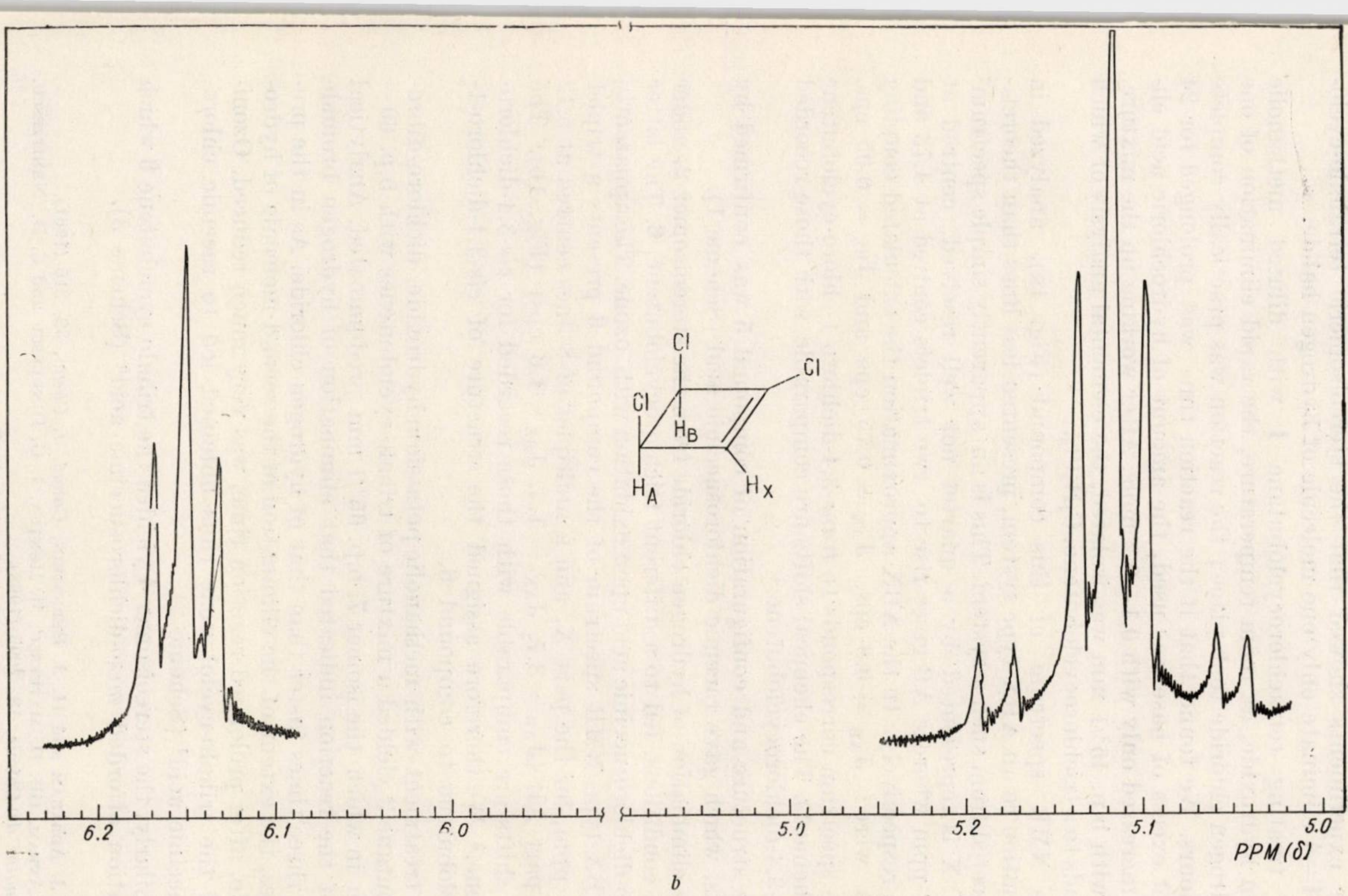


Fig. 1. — NMR spectra of the stereoisomeric trichlorocyclobutenes at 60 Mcs$^{-1}$.

*a*, *trans*-3.4-Dichloro-1-chlorocyclobutene (**5**); *b*, *cis*-3.4-Dichloro-1-chlorocyclobutene (**6**).; (Dissolved in $CCl_4$ and $CDCl_3$ respectively; TMS external standard.)

Our experiments showed that the stereoisomeric tetrahalo-cyclobutanes **1**—**4** eliminate only one molecule of hydrogen halide.

By treating tetrachlorocyclobutane **1** with diluted methanolic potassium hydroxide, at room temperature, the rapid elimination of one mole hydrogen chloride took place; the reaction was practically complete after 2 hours. We found that if the reaction time was prolonged for 24 hours and excess of base was used, the amount of hydrochloric acid eliminated increased only with 0.1—0.2 mole. After working up the mixture, a liquid with b.p. 45°/1 mm was isolated, the elemental analysis of which corresponds to a trichlorocyclobutene, $C_4H_3Cl_3$.

The NMR spectrum of this compound (Fig. 1a), analyzed in approximation to an ABX-type system, presented less lines than theoretically expected from such a system. This is an apparently simple spectrum[2] in which X is represented by a quartet not well resolved, centred at $\delta = 6.12$ ppm whereas AB gives rise to two triplets centred at 4.73 and 4.69 ppm respectively. In the ABX approximation the calculated coupling constants were: $J_{AB} = 0.8$ cps, $J_{AX} = 0.75$ cps and $J_{BX} = 0.95$ cps.

The spectrum corresponds to *trans*-3.4-dichloro-1-chloro-cyclobutene **5** (see Scheme 1). The chemical shifts are comparable with those recorded for *trans*-3.4-dichlorocyclobutene.[3]

The structure and configuration of compound **5** was confirmed by ozonolysis, which gave racemic dichlorosuccinic acid (Scheme 1).

The elimination of hydrogen chloride from the stereoisomer **2**, under the same conditions, led to a different trichlorocyclobutene, **6**. The latter gave *meso*-dichlorosuccinic acid upon oxidation with ozone. The apparently simple ABX-type NMR spectrum of the compound **6** presents a triplet at $\delta$ 6.15 ppm, for the part X, and a multiplet of 8 lines centred at 5.12 ppm for part AB ($J_{AB} = 3.7$, $J_{AX} = 1.3$, $J_{BX} = 1.6$ cps) (Fig. 1b). The chemical shifts are comparable with those recorded for *cis*-3.4-dichlorocyclobutene.[3] We therefore assigned the structure of *cis*-3.4-dichloro-1-chlorocyclobutene to compound **6**.

On treatment with methanolic potassium hydroxide, dichloro-dibromocyclobutane **3** yielded a mixture of trihalo-cyclobutenes with b.p. 60—65°/1 mm in which the isomer **7**, b.p. 65°/1 mm predominated. Analytical control of the reaction indicated that elimination of hydrogen bromide is nearly three times faster than that of hydrogen chloride. As in the previous cases, the extent of the elimination of the second molecule of hydrogen halide, after prolonged reaction time, was very much reduced. Ozonization of the trihalo-cyclobutene thus obtained led to racemic chlorobromo-succinic acid[4] (Scheme 2).

Similarly, the stereoisomer **4** yielded the trihalo-cyclobutene **8** which by oxidation afforded *meso*-dichlorosuccinic acid[5] (Scheme 3).

---

[2] R. J. Abraham and H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, **39**, 216 (1961).

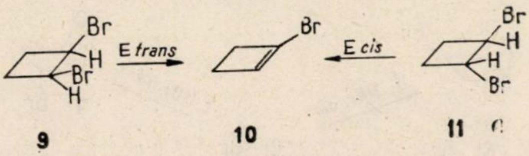
[3] M. Avram, Gh. D. Mateescu, M. Rențea, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **13**, 1095 (1968).

[4] P. Walden, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 2884 (1897).

[5] G. Kirchoff, *Liebigs Ann. Chem.*, **280**, 209 (1894).

## DISCUSSION

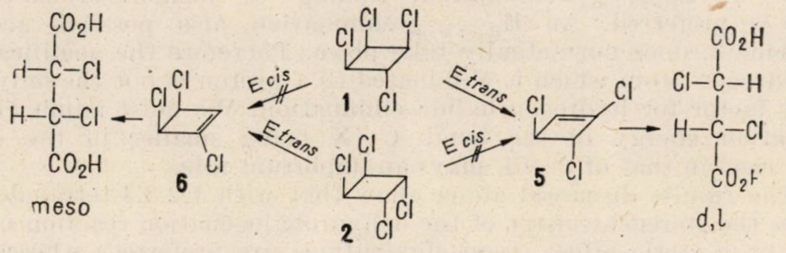
In a previous paper[6] the mechanism of hydrogen halide elimination from 1.2-dibromocyclobutanes has been discussed. It has been shown that this reaction is governed by two factors : a steric effect and the $-I$ inductive effect of the halogen on the adjacent hydrogen atoms. The steric effects favour the $E2_{trans}$ elimination of *anti*-coplanar hydrogen and halogen atoms. In the present case an $E2_{trans}$ elimination is possible only with the *cis*-stereoisomer **9**, and it actually leads to 1-bromocyclobutene (**10**). With the *trans* isomer **11**, $E2_{trans}$ elimination of two molecules of HBr would lead to cyclobutadiene*. This reaction does not take place,[6] very likely because the condition of *trans*-coplanarity is not fulfilled. With strong bases, the isomer **11** afforded, in a high yield, the same reaction product as the one obtained from **9**, i.e. 1-bromocyclobutene (**10**). The elimination of HBr from **11** therefore takes place according to an $E2_{cis}$ mechanism, contrary to the well-known stereoelectronic rules.



From these results we conclude that the reaction **11**→**10** is determined in the first place by the inductive effect of a bromo atoms rendering the adjacent hydrogen atom more acidic. A steric effect should be negligible in this case.

Theoretically, two isomeric trichlorocyclobutenes, **5** and **6**, may result by dehydrochlorination of the tetrachlorocyclobutanes **1** and **2** with bases, depending on the mechanism of elimination (Scheme 1).

*Scheme 1*



We have found that tetrachlorocyclobutane **1** gives only trichlorocyclobutene **5**, whereas the stereoisomer **2** gives only compound **6**. Therefore in both cases the elimination of HCl with bases proceeds by an $E2_{trans}$

---

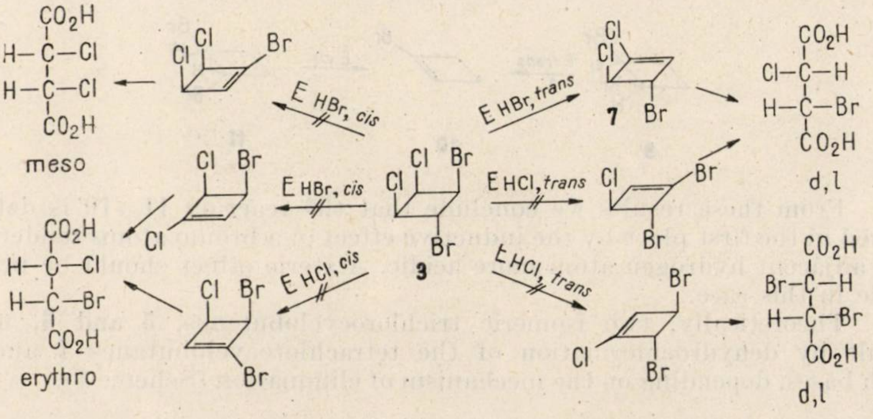
* When *trans*-1.2-dibromocyclohexane is treated with strong bases, it eliminates two molecules of HBr, the main reaction product being 1.3-cyclohexadiene.

[6] F. Badea, S. Roşca, I. G. Dinulescu, M. Avram and C. D. Nenitzescu, *Revue Roumaine de Chimie* **10**, 1201 (1965).

mechanism. It is only the steric effect which counts here; the inductive effect is unimportant, undoubtedly because the four hydrogen atoms are equally acidified by the adjacent chloro atoms.

There are several possibilities of elimination from **3** and **4** than from **1** and **2**; HCl, as well as HBr may be eliminated. In scheme 2 all possible eliminations of hydrogen halide from dichloro-dibromocyclobutane **3** are shown. Among these only one was experimentally confirmed, the unique reaction product possessing the structure **7**. Therefore only an $E_{HBr,\,trans}$ elimination actually occurs, in which a hydrogen atom adjacent to a chloro atom participates. The elimination of HBr is preferred to that of HCl probably because the hydrogen atoms adjacent to chloro atoms are more acidic i.e. more likely to be attacked by base than those adjacent to bromo atoms.

*Scheme 2*



With stereoisomer **4**, among the possibilities of elimination shown in scheme 3, $E_{HBr,\,trans}$ elimination leading to dichloro-bromo-cyclobutene **8** is preferred. An $E_{HCl,\,trans}$ elimination, also possible according to scheme 3, does not actually take place. Therefore the acidification of the hydrogen atom which is eliminated as a proton is not the only determining factor for hydrogen halide elimination. We must admit that the dissociation energy of the bond C—X being smaller in the case of C—Br than in that of C—Cl, plays an important rôle.

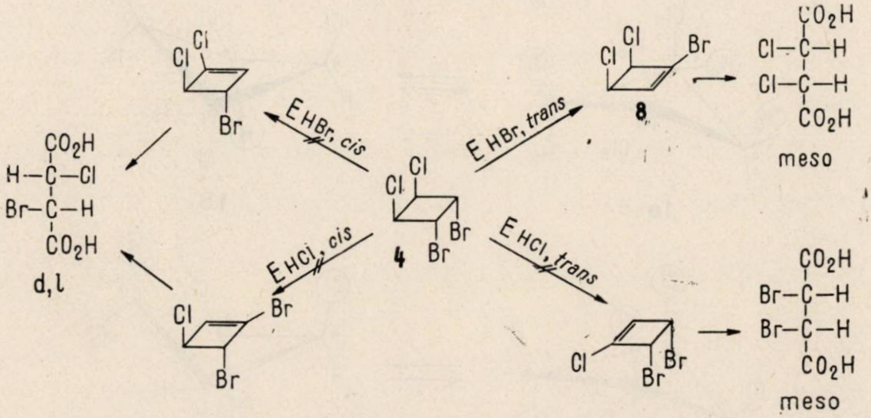
The results discussed above show that with 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes the stereochemistry of the dehydrohalogenation reaction is determined by a steric effect (*trans*-eliminations are preferred) whereas with 1.2-dihalo-cyclobutanes the acidifying inductive effect of halogen atoms upon adjacent hydrogen atoms is decisive. At first sight, this fact may seem nevertheless remarkable since *trans* eliminations (E2) require *anti*-coplanarity of the two leaving groups with respect to the C—C atoms to which they are bonded.[7] In a cyclobutane ring this condition cannot be fulfilled and one may question whether this is really necessary.

---

[7] E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, New York, 1962, p. 140.

We should emphasize in this connection that a non-planar[8-10] cyclobutane model renders the leaving hydrogen and chloro or bromo atoms more properly *anti* coplanar to each other than a planar model.

*Scheme 3*



In scheme 4 the isomers **1** and **2** are represented in the hypothesis of the cyclobutane ring oscillating between two easily interconvertible conformations.

Stereoisomer **1** may exist in two different conformations, **1a** and **1b** (Scheme 4). The *cis* chloro atoms in **1a** are pseudo-axial-equatorial (pseudo-*a*,*e*) whereas the *trans* chloro atoms are pseudo-equatorial-equatorial (pseudo-*e*,*e*). In the stereoisomer **1b**, the chloro atoms are pseudo-axial-axial (pseudo-*a*,*a*).

The stereoisomeric tetrachlorocyclobutane **2** possesses only one conformation (the possible conformations **2a** and **2b** which can result by ring inversion being equivalent).

The trichlorocyclobutene **5** may result from **1** by $E2_{trans}$ elimination with participation of the pseudo-*e*,*e* or pseudo-*a*,*a* hydrogen and chloro atoms. It should be noticed that $E2_{cis}$ would involve a pseudo-*e*,*a* elimination, which does not actually occur.

The formation of trichlorocyclobutene **5** from the conformer **1a** involves the attack of the base upon a pseudo-equatorial hydrogen, thus H(*e*) and Cl(*e*) being eliminated. With the conformer **1b** a pseudo-axial hydrogen will be attacked, the elimination being H(*a*) Cl(*a*) (Scheme 4).

The isomer **2**, by pseudo-*e*,*e* as well as pseudo-*a*,*a* *trans*-elimination of HCl should give the product **6**. Here again the base might attack the pseudo-axial or the pseudo-equatorial hydrogen.

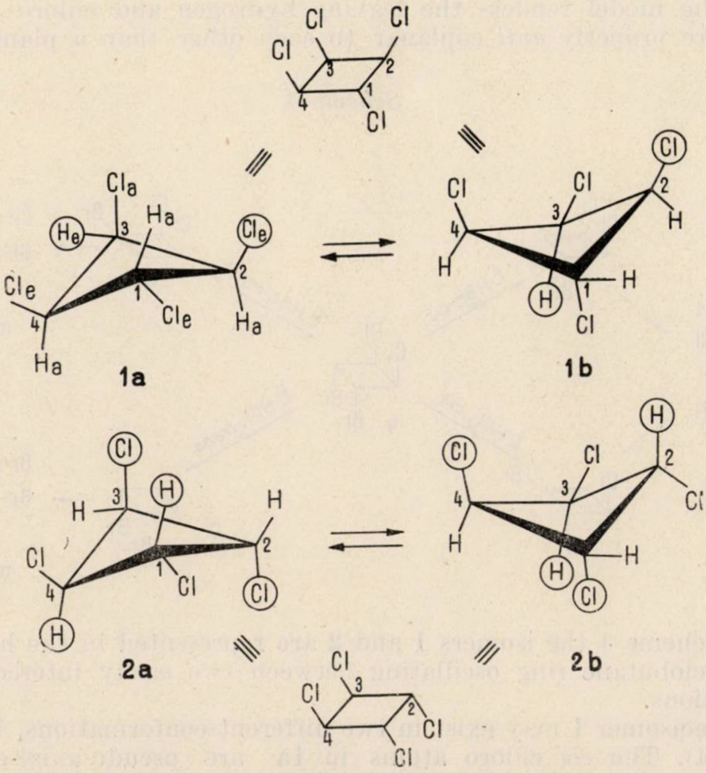
---

[8] J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 768; *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1379.

[9] N. L. Allinger and L. A. Tuskans, *J. Org. Chem.*, **30**, 1945 (1965).

[10] J. D. Roberts and J. B. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3710 (1963); **87**, 3884 (1965).

*Scheme 4*



In order to decide between $E_{trans\ e,e}$ and $E_{trans\ a,a}$ elimination, the dihedral angles between the atoms involved must be considered. The deviation of the cyclobutane ring from planarity increases the dihedral angle between pseudo-*a*,*a* positions and diminishes the angle between pseudo-*e*,*e* positions. Assuming a puckering angle[10] of about 30°, and the angle Cl—C—H of 115°, the dihedral angle H(*a*)Cl(*a*) should be increased from 115° to about 145°. At the same time the dihedral angle H(*e*)Cl(*e*) should be diminished by the same value, reaching nearly 90°.

In figure 2 we represented a projection of the atoms involved in elimination, with the two halo atoms in *cis* (Fig. 2a) and in *trans* (Fig. 2b). In the case of the *cis*-chloro atoms it is obvious that the *anti* coplanarity requirement is better fulfilled by the H*(a)* and Cl*(a)*, whereas the dihedral angle of about 90° between H(*e*) and Cl(*e*) represents the most unfavourable situation for elimination. When the two neighbouring chloro atoms are *trans* (Fig. 2b)* we can see that an $E2_{trans}$ elimination is not possible. Under more energetic conditions, instead of an $E2_{cis}$, an $E2_{trans}$ elimination is preferred, if possible, in which some other pseudo-axial proton would be involved; the latter and the pseudo-*a* chloro atom should then fulfil the condition required for HCl-*a,a* elimination. It thus results that in an $E2_{trans}$ elimination from a cyclobutane derivative a pseudo-axial hydrogen atom is necessarily attacked, as in the case of the compounds with a cyclohexane ring,[11] so that pseudo-H(*a*)Cl(*a*) eliminations are favoured.

---

* The values given on the figures approximate the real angles and not the projection angles.

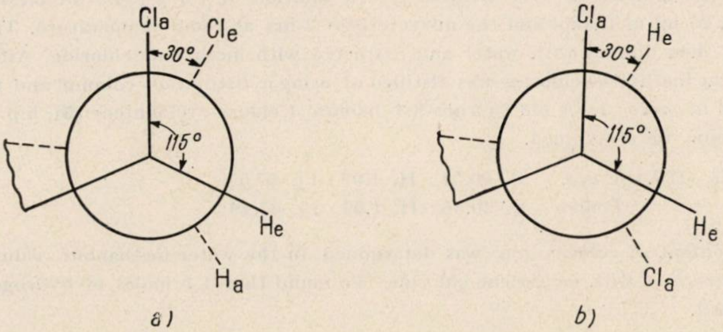


Fig. 2

The reluctance of the system towards the elimination of a second molecule of hydrogen chloride may be explained by the fact that the halocyclobutene is no longer puckered. With the rigid planar structure there can be no *anti*-coplanarity in the transition state. Assuming that the dihedral angles in compounds **5**—**8** are about 112°, by analogy with the value found for *cis*-3.4-dichlorocyclobutene,[12] obviously the situation with these molecules is most unfavourable towards E2 eliminations (Fig. 3). This

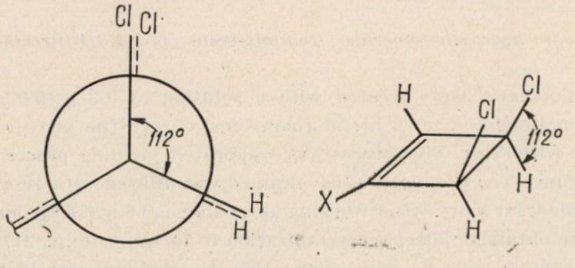


Fig. 3

effect may also be observed in the case of *cis*-3.4-dichlorocyclobutene, which is practically inert toward bases.[13]

## EXPERIMENTAL

Microanalyses were performed by Miss E. Sliam and Mrs. V. Daniel. Infrared spectra were recorded with a double beam Jena UR10 spectrophotometer. NMR spectra were determined with a Varian A-60A spectrometer.

---

[11] E. L. Eliel, N. L. A. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison, 'Conformational Analysis" Interscience Publ., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.

[12] O. Bastiansen, personal communication.

[13] M. Avram and C. D. Nenitzescu, unpublished results.

Tetrahalo-cyclobutanes **1**, **2**, **3**, **4**, were prepared by addition of chlorine or bromine to *cis*-3.4-dichloro-cyclobutene, as previously described.[1]

### *Elimination of hydrogen chloride from* cis-cis-trans-*1.2.3.4-tetrachloro-cyclobutane* (1)

3.9 g (20 mmoles) **1** were treated with a solution of 1.5 g (26.5 mmoles) potassium hydroxide in 25 ml methanol and the mixture kept 2 hrs at room temperature. The reaction mixture was then diluted with water and extracted with methylene chloride. After washing with water, the methylene chloride was distilled of using a distillation column and the residue then distilled *in vacuo*; 1.5 g (48%) *trans*-3.4-dichloro-1-chloro-cyclobutene (**5**), b.p. 85–87°/80 mm; 45°/1 mm, were obtained.

$C_4H_3Cl_3$ (157.4) *Calcd.* : C, 30.51; H, 1.92; Cl, 67.57
*Found* : C, 30.36; H, 1.99; Cl, 67.19

The content of chlorine ion was determined in the water-methanolic solution resulting after extraction with methylene chloride. We found that 1.1 moles of hydrogen chloride was eliminated.

### *Ozonolysis of trichloro-cyclobutene* 5

Into 0.31 g (2 mmoles) **5** in 10 ml 90% acetic acid a stream of ozone (10 l/hr, ca. 2.5% $O_3$) was passed for 4 hrs. Hydrogen peroxide (30%, 3 ml) was added and the mixture kept for 24 hrs at room temperature. Evaporation yielded racemic dichloro-succinic acid, m.p. 168°; after recrystallization from water, m.p. 172°.

The mixed m.p. with an authentic sample gave no depression; the IR spectrum was identical with that of the authentic sample.

### *Elimination of hydrogen chloride from* cis-trans-cis-*1.2.3.4-tetrachloro-cyclobutane* (2)

0.8 g (4.1 mmoles) **2** were treated with a solution of 0.3 g (5.0 mmoles) potassium hydroxide in 7 ml methanol. After 2 hrs at room temperature the mixture was diluted with water and extracted with ether. The solvent was evaporated yielding practically pure **6** (identified by NMR spectrum). The product **6** thus obtained was diluted with 10 ml 90% acetic acid and ozone was bubbled, for 8 hrs. After working up as above, 0.6 g (78%) *meso*-dichlorosuccinic acid, m.p. 204°, were obtained; after recrystallization from water, m.p. 211°. The mixed m.p. with an authentic sample gave no depression; the IR spectrum was identical with that of the authentic sample.

### *Elimination of hydrogen bromide from* cis-cis-trans-*1.2-dichloro-3.4-dibromo-cyclobutane* (3)

a. *With potassium hydroxide in methanol.* 10.9 g (38 mmoles) **3** in 40 ml methanol were treated with a solution of 5.6 g (0.1 moles) potassium hydroxide in 45 ml methanol, and the mixture kept 2 hrs at room temperature (in other runs the time varied between 1/2 and 24 hrs). Crystals of potassium bromide deposited.

The mixture was diluted with 300 ml water and extracted with methylene chloride. After evaporation of the solvent the residue was distilled *in vacuo*; 4.5 g (63%) *trans*-3-bromo-4-chloro-1-chloro-cyclobutene (**7**), b.p. 65–73°/13 mm, were obtained.

$C_4H_3BrCl_2$ (201.9) *Calcd.* : C, 23.80; H, 1.49; Hlg, 74.70
*Found* : C, 23.85; H, 1.63; Hlg, 73.68

Determination of chlorine and bromine by Stepanov's method and potentiometric titration indicated the composition $C_4H_3Cl_{1.7}Br_{1.03}$.

b. *With potassium acetate.* 0.9 g (3.2 mmoles) **3** in 5 ml acetic acid were treated with 1 g potassium acetate and refluxed 8 hrs. The mixture was diluted with water and extracted with methylene chloride. After solvent evaporation 0.1 g mixture of trihalo-cyclobutenes (predominantly dichloro-bromo-cyclobutene) b.p. 55—60°/1 mm, were obtained.

*Found* : C, 21.70 ; H, 1.50 ; Hlg, 76.40
$C_4H_3BrCl_2$ (201.9) requires : C, 23.80 ; H, 1.49 ; Hlg, 74.70
$C_4H_3Br_2Cl$ (246.3) requires : C, 19.51 ; H, 1.22 ; Hlg, 79.28

### *Ozonolysis of dichloro-bromo-cyclobutene* **7**

A solution of 0.5 g **7** in 10 ml 90% acetic acid was treated with ozone, as described before. After working up, 0.316 g racemic chloro-bromo-succinic acid, m.p. 158° (crude) were obtained.

$C_4H_4BrClO_4$ (231.4) *Calcd.* : C, 20.76 ; H, 1.74 ; Hlg, 49.85
*Found* : C, 21.07 ; H, 1.84 ; Hlg, 49.58

By determination of chlorine and bromine as above the composition $C_4H_4Br_{0.98}Cl_{0.97}O_4$ was found.

### *Elimination of hydrogen halide from* cis-trans-cis-*1.2-dichloro-3.4-dibromo-cyclobutane* (**4**)

1.0 g (3.8 mmoles) **4** was treated with 0.3 g (5.3 mmoles) potassium hydroxide in 7 ml methanol, and the mixture kept for 2 hrs at room temperature. The mixture was diluted with water and extracted with methylene chloride. Evaporation of the solvent yielded an oily residue, which was treated with ozone as described above. *meso*-Dichloro-succinic acid, m.p. 212° (crude product), was thus obtained ; the IR spectrum of a sample recrystallized from water was identical with that of an authentic sample.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1097–1105 (1968)

# INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES. XIX[1]

## HALOGEN ELIMINATIONS FROM 1.2.3.4-TETRAHALO-CYCLOBUTANES

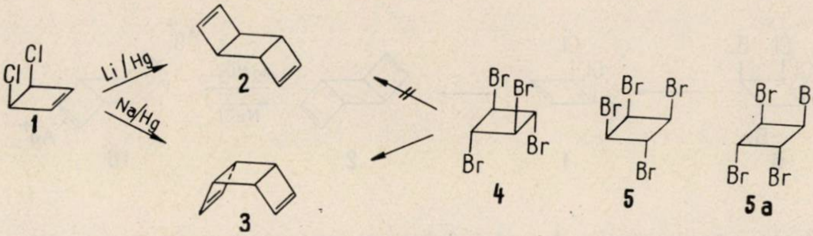
MARGARETA AVRAM, GH. D. MATEESCU, MARINA RENŢEA, I. G. DINULESCU
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, Str. Polizu 1

*Received February 22, 1968*

A study on partial and total elimination of halogen from several stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes with lithium amalgam was carried out. *cis, cis, trans*-1.2.3.4-Tetrachlorocyclobutane (**8**) afforded in the first step *trans*-3.4-dichlorocyclobutene (**12**), which was reduced in further treatment with lithium amalgam in ether or tetrahydrofuran only to cyclobutene. Under the same conditions *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**1**) underwent dehalogenation to the *anti* and *syn* dimers of cyclobutadiene (**2** resp. **3**).

As previously shown[2] dehalogenation of *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**1**) by means of lithium amalgam in ether mainly leads to *anti*-tricyclooctadiene (**2**), together with 3–5% of its *syn*-isomer (**3**). If sodium amalgam is used one obtains under the same reaction conditions only the *syn*-tricyclooctadiene (**3**).



However on halogen elimination from *all-trans*-1.2.3.4-tetrabromocyclobutane (**4**) using the same reaction conditions, no similar difference in behaviour between lithium and sodium amalgam can be observed.

---

[1] Part XVIII : M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1085 (1968).

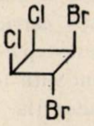
[2] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, Gh. D. Mateescu, E. Şliam and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 382 (1964).

*all-trans*-Tetrabromocyclobutane (**4**) with both amalgams in ether, exclusively gives the *syn*-tricyclooctadiene (**3**).[3] Nevertheless it was observed that the yield of **3** appreciably decreases, if the crude mixture of tetrabromocyclobutanes resulting from the Hunsdicker reaction is used as starting material. It has been established recently,[4] that this mixture contains, in addition to **4**, two tetrahalogenated stereoisomers for which the NMR spectra indicate the configurations **5** and **5a**.

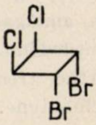
These observations appear to show a relation between *cis* or *trans* configuration of the halogens in the cyclobutane ring and the formation of *syn* or *anti*-tricyclooctadiene in halogen elimination reactions.

We therefore undertook a study on the behaviour of some other tetrahalogenated stereoisomers of cyclobutane towards lithium amalgam, in order to obtain some more information about the stereochemical course of the halogen elimination reaction from the halogenated derivatives of cyclobutane in connection with the observed dimerization.

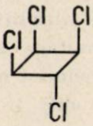
In the present paper the results obtained on halogen elimination from the stereoisomeric dichlorodibromocyclobutanes **6** and **7** and the stereoisomeric tetrachlorocyclobutanes **8** and **9** are described.



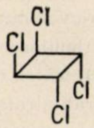
**6**



**7**



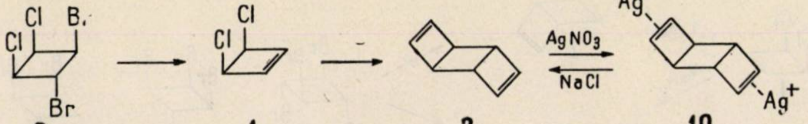
**8**



**9**

By stirring the dibromodichlorocyclobutane **6** with 0.5% lithium amalgam in ether for 24 hours, the *anti*-tricyclooctadiene **2** was obtained, which was isolated as the silver nitrate complex **10**.

The fact that both compounds **6** and **1** led to the same reaction product suggests that the formation of the dimer **2** proceeds *via* the intermediate of the dichlorocyclobutene **1**.

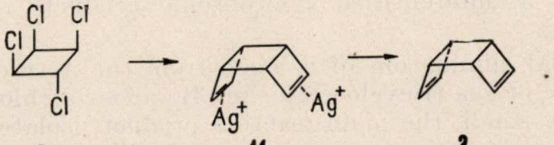


Quite unexpectedly by the dehalogenation of the tetrachlorocyclobutane **8** under the same conditions only small amounts (1–5%) of a silver nitrate complex **11** were obtained from which on treatment with sodium chloride the *syn*-tricyclooctadiene (**3**) was isolated in free state.

---

[3] M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1**, 21 (1961).

[4] M. Avram, Gh. D. Mateescu, and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.* **14** (1969) (in press).



**8** **11** **3**

Thus the tetrachlorocyclobutane **8** shows a quite different behaviour as compared to the dibromodichlorocyclobutane **6**. The isolation of a *syn* dimer renders improbable the appearence of *cis*-dichlorocyclobutene (**1**) as a principal intermediate during halogen elimination from **8**.

The very small yield in *syn*-tricyclooctadiene (**3**) caused us to examine the reaction mixture more extensively for volatile components which might also be present. Gas-chromatographic analysis of the volatile products from the cooled solvent indicated the presence of a component more volatile than ether. By preparative gas-chromatography a hydrocarbon was isolated which could be condensed by dry ice cooling and showed a boiling point of 0°. It was identified as cyclobutene.

On bromine elimination from *all-trans*-tetrabromocyclobutane (**4**) with lithium amalgam in ether also some small amounts of cyclobutene[5] were obtained.

When tetrahydrofuran, a better hydrogen donor, was used as solvent for the chlorine elimination from **8**, instead of ether, in addition to cyclobutene (yield 25%) and *syn*-tricyclooctadiene (5% , as silver nitrate complex) also the *trans-trans*-1.4-dichlorobutadiene would be isolated.

However in acetone as solvent, for the dehalogenation of the compound **8**, the *anti*-tricyclooctadiene (**2**) was obtained exclusively.

These preliminary observations induced us to study the partial dehalogenation of the stereoisomeric tetrahalo-cyclobutanes **6** – **9**.

The reactions were carried out under standard conditions, i.e. by stirring the tetrahalogenated derivative, in ethereal solution with 0.5% lithium amalgam for 1, 2 or 8 hours. The reaction products were identified by means of gas-chromatography and were found to be identical with authentic samples after isolation by preparative gas-chromatography.

Table 1 records the results obtained in an experiment with a reaction time of 2 hours, regarded as representative for a large number of experiments.

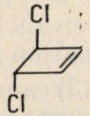
The main dehalogenated product obtained from the dibromodichlorocyclobutane **6** was the *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**1**) ; in addition *anti*-tricyclooctadiene (**2**) and variable amounts (from traces to 15% at the most) of the *syn*-tricyclooctadiene (**3**) were obtained. It is obvious that the dibromodichlorocyclobutane **6** preferentially eliminates its *trans*-bromo atoms.

The same mixture of the tricyclic compounds **2** and **3** arose from the stereoisomeric dibromodichlorocyclobutane **7**. Here the reaction course is more complex and apart from **1** (isolated in small amounts) and the dimers **2** and **3**, unidentified chlorobromo products resulted in yields of about 40%.

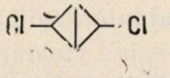
---

[5] M. Avram and C. D. Nenitzescu, unpublished.

On partial elimination of halogen from the tetrachlorocyclobutane **8**, the amounts of *syn*-tricyclooctadiene (**3**) and *cis*-dichlorocyclobutene (**1**) were only very small, the main reaction product, isolated by preparative gas-chromatography being a dichlorinated derivative, $C_4H_4Cl_2$.



**12**



**13**

The NMR spectrum (Fig. 1a) of the isolated compound was of the apparently simple AA'XX' type, corresponding to a *trans*-3.4-dichlorocyclobutene structure (**12**). The position of the two symmetrical triplets centered at δ 4.71 and 6.21 ppm straight-forwardly gave the chemical shifts of the two types of protons in the molecule. The presence of ethylenic protons however is unconsistent with a bicyclobutane structure (**13**) also taken into consideration. The relative chemical shift of the two signals has a value of 90.15 cps (average value of several measurements).

The two triplets are spaced by 0.64 cps expressing the average value $1/2\ (J_{AX} + J_{AX'})$, of the coupling constants which govern the appearance of the spectrum.

*cis*-3.4-Dichlorocyclobutene also exhibits in its NMR spectrum (Fig. 1b) two triplets at δ 5.12 and 6.24 ppm with a relative chemical shift of 67.2 cps. The splitting of the triplets amounts to 1.2 cps.

When comparing the two NMR spectra, one can notice a more pronounced deshielding of the protons $H_{34}$ in the *cis*-isomer **1**, as compared to the *trans*-isomer **12**, while the ethylenic signals remain unchanged. The electronegativity of halogen as well as the magnetic anisotropy effect of the C=C bond being the same in the two planar molecules, the more pronounced deshielding in **1** can be ascribed to a possible $p$-$\pi$ interaction between lone-pair electrons of the chlorine and $\pi$ electrons of the double bond. This results in a decrease of electron density at the environment of the protons linked to the saturated carbon atom adjacent to the chlorine. One can also notice a difference between the coupling constants which are larger in the case of the *cis*-isomer if compared with the *trans*-isomer.

Structure **12** based on its NMR spectrum has subsequently been confirmed by ozone oxidation, which led to the racemic dichlorosuccinic acid.

On halogen elimination from the isomer **9**, *trans*-dichlorocyclobutene (**12**) in addition to its *cis*-isomer **1** resulted as a main product, as can be seen from table 1.

On halogen elimination from **8** also a mixture of 1.4-dichlorobutadienes, the isomers *trans-trans* (**14**) and *cis-trans* (**15**) resulted. On heating, the amount of **14** increased at the expense of its cyclic isomer **12**. For this reason the ration between **14** and **12** varies as a function of the exothermic nature of the dehalogenation reaction.

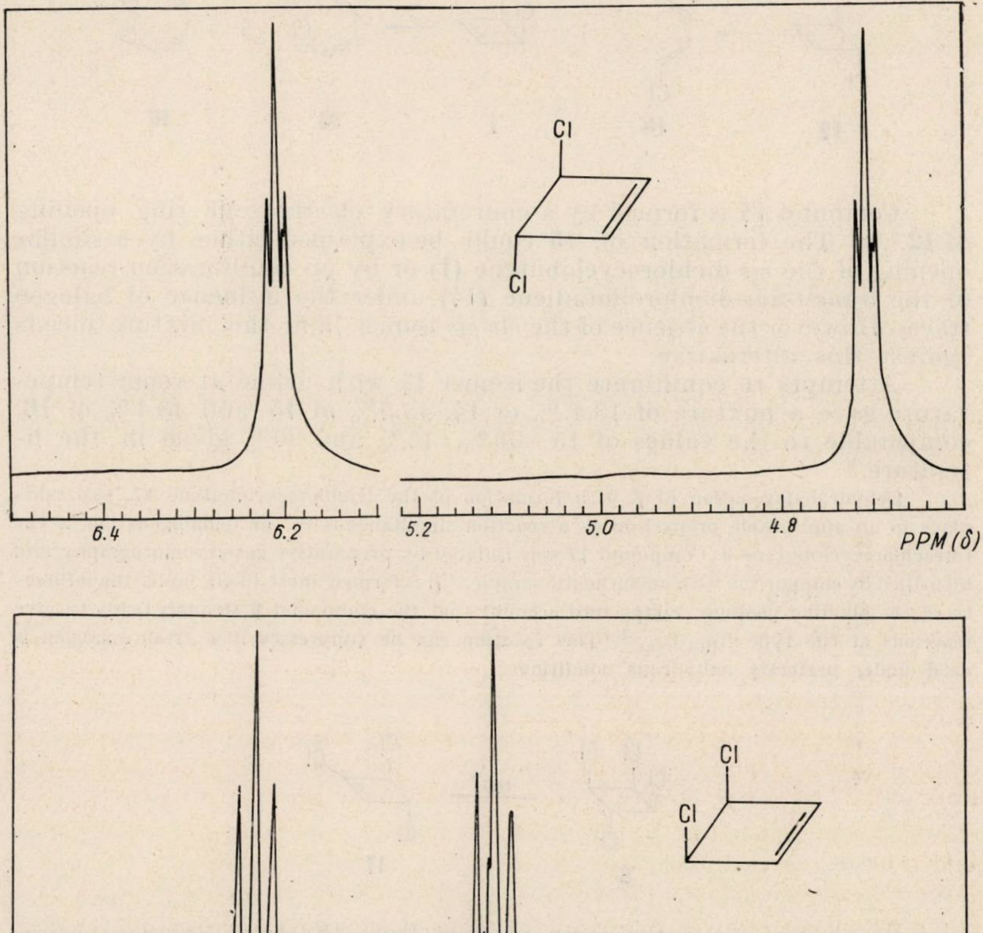
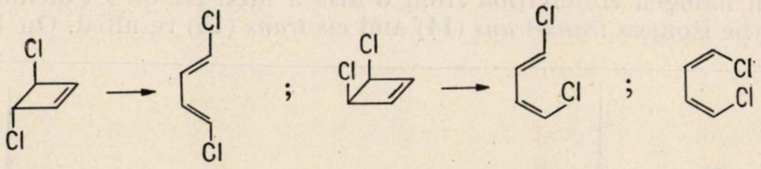


Fig. 1. — NMR spectra of the stereoisomeric 3.4-dichlorocyclobutenes at 60 Mcs$^{-1}$.
above *trans*-Isomer (**12**); below *cis*-Isomer (**1**); (Solutions in $CCl_4$; TMS, external standard).

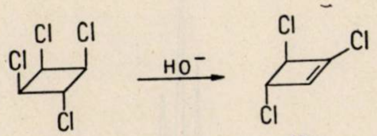


**12** **14** **1** **15** **16**

Compund **14** is formed by a conrotatory electrocyclic ring opening of **12**.[2,6–8] The formation of **15** could be explained either by a similar opening of the *cis*-dichlorocyclobutene (**1**) or by an equilibration reaction of the *trans-trans*-dichlorobutadiene (**14**) under the influence of halogen traces. However the absence of the *cis-cis*-isomer **16** in the mixture pleads against this alternative.

Attempts to equilibrate the isomer **14** with iodine at room temperature gave a mixture of 13.4.% of **14**, 43.5% of **15** and 43.1% of **16**, comparable to the values of 15–20%, 15% and 30% given in the literature.[9]

Dehydrohalogenation of **8** with formation of the trichlcrocyclobutene **17**, also takes place in an appreciable proportion as a reaction simultaneous to the dehalogenation cf the tetrachlorocyclobutane **8**. Compound **17** was isolated by preparative gas-chromatography and identified by comparison with an authentic sample.[1] It is formed most likely under the influence of the alkaline medium, taking into account that the compound **8** strongly tends to give reactions of the type $E_{HCl,trans}$[1]. This reaction can be suppressed if a fresh amalgam is used under perfectly anhydrous conditions.



**8** **17**

As shown above the main product from the total dehalogenation of the tetrachlorocyclobutane **8** is cyclobutene. The fact that the *trans*-dichlorocyclobutene (**12**) is also obtained, on partial elimination of halogen from the same halogenated isomer, suggests a direct relation between the steric configuration of the dihalocyclobutene and the formation of cyclobutene or the tricyclooctadienes respectively.

In order to check if the cyclobutene really results from **12**, pure *trans*-3.4-dichlorocyclobutene, isolated by gas-chromatography was treated with lithium amalgam in ether. From the reaction mixture cyclobutene was isolated as a volatile product while only *trans-trans*-1.4-dichloro-

---

[6] G. F. Emerson, L. Watts and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 131 (1965).

[7] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen and H. A. Brune, *Chem. Ber.*, **98**, 2339 (1965).

[8] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 396 (1965).

[9] H. G. Viehe and E. Franchimont, *Chem. Ber.*, **97**, 602 (1964).

butadiene (**14**) could be formed in the residual ethereal solution. Thus obviously the steric configuration of the dichlorocyclobutene determines the nature of the elimination products.

The formation of cyclobutene i.e. hydrogenated product, arising from halogen elimination reactions of some stereoisomeric 1.2.3.4-tetrahalo-cyclobutanes, can be explained in several ways. This phenomenon is presently investigated in our laboratory and the results will be published altter.

## EXPERIMENTAL

The NMR spectra were determined with a Varian A60-A spectrometer, using TMS as external standard. Gas-chromatographic analyses were carried out on a Carlo Erba model GD gas chromatograph. The columns were 20% LAC 728 on Chromosorb P 60 (80 mesh), 1 m × 2 mm. The carrier gas was hydrogen (86 ml/min) and the column temperature was 71° (vaporizator temp. 100°).

### *Elimination of halogens from dichloro-dibromocyclobutane* **6**

A solution of 1.4 g (5 mmoles) **6** in 30 ml anhydrous ether was shaken with 35 g lithium amalgam (0.5% lithium) in a glass stoppered flask until the exothermal reaction ceased and then mechanically stirred for 12 hrs. The reaction mixture was steam-distilled and the ethereal layer was shaken with a solution of silver nitrate. 0.55 g (50%) complex **10**, m.p. ~ 150° were obtained. Treating the complex **10** with a solution of natrium chloride, *anti*-tricyclooctadiene (**2**) was obtained (identified by gas-chromatography and by its IR spectrum, identical with that of an authentic sample).

### *Elimination of halogens from tetrachlorocyclobutane* **8**

*a*. A solution of 3.5 g (18 mmoles) **8** in 35 ml ether was shaken with 120 g lithium amalgam (0.5% lithium), in a glass stoppered flask, for 24 hrs. After a steam-distillation the ethereal layer was shaken with a solution of silver nitrate; ca. 0.1 g (2.5%) of complex **11**, m.p. 140°, were obtained. The yield of the isolated complex in differents experiments was 0–7%.

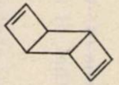
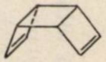
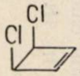
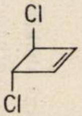
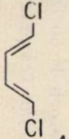
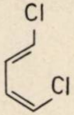
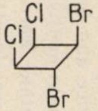
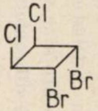
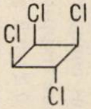
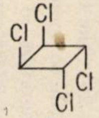
Treating the complex **11** with natrium chloride, *syn*-tricyclooctadiene (**3**) was obtained (identified by gas-chromatography and by its IR spectrum, identical to that of an authentic sample).

*b*. A solution of 1.9 g (10 mmoles) **8** in 20 ml tetrahydrofuran was shaken with 60 g lithium amalgam (0.5% lithium), in a glass stoppered flask, for 12 hrs, and then was cooled at −20°. The flask was connected to a distillation device and heated slowly up to 50°. The volatile compounds were trapped into a bromine solution in methylene chloride. After solvent evaporation *in vacuo* 0.4–0.5 g of 1.2-dibromocyclobutane were obtained, corresponding to 18.8–23.5% cyclobutene. The 1.2-dibromocyclobutane was identified by gas chromatography and by its IR spectrum, identical with that of an authentic sample.

The distillation residue was diluted with ether, washed with water and shaken with a solution of silver nitrate, yielding 0.05 g (4.5%) complex **11**. By solvent evaporation 0.13 g of *trans-trans*-dichlorobutadiene **14** were obtained.

Table 1

Products of halogen eliminations from 1. 2. 3. 4 -tetrahalocyclobutanes

| | <br>**2** | <br>**3** | <br>**1** | <br>**12** | <br>**14** | <br>**15** | *Unidentified* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <br>**6** | 29.4 | 15.5 | 44.8 | — | — | — | 10.3 |
| <br>**7** | 26.6 | 18.6 | 3.6 | — | — | 5.4 | 45.7 |
| <br>**8** | <1 | 1.9 | 17.6 | 62.4 | 3.7 | 2.3 | 12.1 |
| <br>**9** | <1 | 6.4 | 23.5 | 32.8 | 4.9 | 19.5 | 13 |

### trans-*3.4-Dichlorocyclobutene* (**12**)

A solution of 1.94 g (10 mmoles) of **8** in 20 ml of ether was shaken with 60 g lithium amalgam (0.5 % lithium) for 1—2 hrs. The mixture was filtered and the solvent was distilled yielding 0.8 g of crude product. Gas-chromatographic analysis showed the following contents of **12** for various shaking times (shaking time and per cent of **12** given) : 1 hr, 67.8 % ; 1.5 hr, 61.4 % ; 2 hrs, 45—57 %.

By preparative gas-chromatography (the column was 25 % apiezon on sterchamol, 1 m × 6 mm, temp. 60° ; carrier gas hydrogen, 75 ml/min) 0.54 g (44 %) of *trans*-3.4-dichlorocyclobutene (**12**), m.p. 0°, were obtained. On distillation at 20°/1 mm decomposition occurred with formation of **14**.

$C_4H_4Cl_2$ (122.9) *Calcd.* : C, 39.37 ; H, 3.39 ; Cl, 57.44
*Found* : C, 39.35 ; H, 3.45 ; Cl, 57.20

### *Ozonolysis of* trans-*3.4-dichlorocyclobutene* (**12**)

Into 0.24 g (2 mmoles) of **12** in 10 ml of 90 % acetic acid a stream of ozone (10 l/hr) was passed for 8 hrs. Hydrogen peroxide (30 %, 3 ml) was added and the mixture left for 24 hrs at room temperature. Evaporation of the solvent yielded 0.3 g (81 %) of racemic dichlorosuccinic acid, m.p. 174°, showing an identical IR spectrum with an authentic sample.

### *Partial dehalogenation of tetrahalo-cyclobutanes* **6—9** *with lithium amalgam*

Standard experiment : 10 mmoles of tetrahalo-cyclobutane in 20 ml of ether were shaken with 35 g of lithium amalgam (0.5 % lithium), in a glass-stoppered flask, for 2 hrs. The filtered ethereal solution, washed with water and dried, was analysed gas-chromatographically. The crude residue resulted by evaporation of the ether *in vacuo*, in the cold, was also gas-chromatographically analysed. The results are listed in table 1.

The reactions products were identified by comparison with authentical specimens

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1097—1105 (1968)

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, — ; FF 69, — ; DM 56, —. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve —** Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac** Ltd., 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi—Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mangolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 397 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 NOV 2 0

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, **Phytochimie**), IVe vol.

I. P. „Informaţia" — c. 5493 43426 Lei 12

F 1103

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 9
Septembre 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. **13**, 1107–1258 (1968), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, P^r G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, Roumanie.

F 1103

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 13, N° 9 Septembre 1968

Page

I. G. MURGULESCU and LETIŢIA TOPOR, Molecular association of rubidium and cesium halides in gas phase . . . . . . . . . . . . . . . . . 1109–1118

V. E. SAHINI and VERONICA BREZULEANU, On tetracoordinated complexes . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1119–1123

RODICA VÎLCU and C. MISDOLEA, Significant-structure theory. Compressibility coefficients, thermal expansion coefficients and heat capacities of some metals in liquid state . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1125–1131

Z. SIMON, Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. III. Einfluß der Substitution durch Ammoniak im Trioxalatocobaltat (III) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1133–1140

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA, Chaleur de mélange dans les systèmes binaires de sels fondus : NaCl + KCl ; CsCl + NaCl ; Cs Cl + KCl et CsCl + + RbCl . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1141–1145

J. SIECHOWSKI, J. ŚLIWIOK und Z. KWAPNIEWSKI, Die physikalisch-chemische Charakteristik der Oberfläche eines Katalysators und die Oxydationsgeschwindigkeit der Fette . . . . . . . . . . . . . . . . 1147–1152 ✓

N. BODOR and O. MANTSCH, Remote effects. II. Substituent effects in epoxidation of steroidic C-4,5 double bond . . . . . . . . . . . . . 1153–1160

L. LITERAT, Deviations from the stoichiometry and structural modifications of some aluminae . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1161–1167

БЕЛА ТОКЕШ, Полярографическое определение константы скорости и энергии активации реакции окисления Fe$^{2+}$ в Fe$^{3+}$ с гидроперекисью трет-бутила . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1169–1175

P. SPACU and EUGENIA IVAN, Refractometric study on the formation of terbium complex halides . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1177–1180

CONSTANŢA GHEORGHIU, Contributions to the coordinative chemistry of rhodium. I. Coordination compounds of rhodium (IV) with biguanide derivatives . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1181–1184 ✓

C. LITEANU et MARIA MIOŞCU, Contribution au problème de la détermination du point d'équivalence. X. Le calcul de la variation du potentiel ($\Delta E$) autour du point d'équivalence et du potentiel d'équivalence dans les titrages potentiométriques . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1185–1194

HENRIETTE AFTALION, ROXANDRA SIMIONOVICI et F. M. ALBERT, Dosage spectrophotométrique en UV des dérivés de l'acide *p*-chlorophénoxy-

Page

iso-butyrique (l'ester éthylique et le sel de sodium) et son application aux préparations pharmaceutiques . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1195—1199

A. ŞUTEU und CARMEN MANIU, Kolorimetrische Bestimmung des $Fe^{2+}$ mit Phosphomolybdowolframsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1201—1205

E. ANGELESCU et GEORGETA POPESCU, Influence de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de quelques colloïdes électrolytiques d'association. II . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1207—1214

D. A. ISĂCESCU, TH. DELEANU, V. GHEORGHIU et N. GEORGESCU, La conductibilité électrique de quelques polymères pyrolysés . . . . . 1215—1223

IOANA BALLY, A. ARSENE, MARIA ROMAN, MARIA PARASCHIV, ELENA ROMAŞ and A. T. BALABAN, Heterocyclic organoboron compounds. VIII. Chelate compounds formed by alkyl-substituted benzodioxaboroles or by diphenylborinic esters with tropolone or 1,3-diketones . . . . . . 1225—1233

C. BODEA and M. TERDIC, 3H-phenothiazine-3-ones. XIII. The mechanism of the conversion of halogeno-phenotiazines into halogeno-phenothiazones 1235—1240

M. TERDIC and C. BODEA, 3H-phenothiazine-3-ones. XIV. New 4-halogeno-phenothiazones . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1241—1244

F. HODOŞAN, ALEXANDRA POP-GOCAN and N. ŞERBAN, One-step conversion of a $3\alpha$, $6\alpha$-ditosyloxy-$5\beta$-steroid into the corresponding $\Delta^4$-3-oxo derivative . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1245—1249

A. SILBERG et Z. FRENKEL, Contribution à l'étude des thiazoles. XX. Synthèses de quelques chlorométhyle-et formyldérivés nouveaux du naphtylamino-2-thiazole . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1251—1256

*COMPTES RENDUS* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1257

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1109–1118 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZP. 1883

# MOLECULAR ASSOCIATION OF RUBIDIUM AND CESIUM HALIDES IN GAS PHASE

I. G. MURGULESCU and LETIŢIA TOPOR

Institute of Physical Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received March 9, 1968*

The transportation method for vapour pressure measurements and the pattern of the transportation cell used for the saturation of the carrying gas with the salt vapours are presented. By combining the results given by the Rodebush-Dixon and the transportation methods, the average molecular weight of the vapours of rubidium chloride, rubidium bromide, cesium chloride and cesium bromide and the thermodynamic quantities that characterize the vaporization and association processes, have been determined.

Studies on the association of the vapours of rubidium and cesium halides are less numerous in comparison with those on sodium and potassium halides. The different methods applied did not lead to concordant results. Thus the study of the molecular composition of alkali halide vapours through the analysis of the velocity distribution for the components of molecular beams [1] led to the conclusion that between 828 and 1017°K for cesium chloride, and between 828 and 965°K for cesium bromide, there are not dimers in the vapours, or at least in an amount of less than 1.5 per cent. Milne and Klein, [2] and Berkowitz and Chupka, [3] have studied the vapours of rubidium and cesium chlorides by mass-spectrometry. The authors found out monomer to dimer ratios that differ by 19–30 per cent. Datz, Smith and Taylor [4] have calculated the molar fraction of the dimer in the vapours of rubidium and cesium chlorides by vapour density measurements. They observed that between 1224 and 1371°K the molar fraction of cesium chloride dimer varies from 0.239 to 0.089, and the molar fraction of rubidium chloride dimer between 1302 and 1380°K varies from 0.205 to 0.104. Schrier and Clark [5] have determined the molecular weight of cesium chloride from vapour pressure measurements, obtaining a value for $M_{\mathrm{CsCl}}$ of 217.4, sensibly greater compared to that of the monomer (168.36). Studies on rubidium and cesium bromides have not been made.

---

[1] R. C. Miller and P. Kush, *J. Chem. Phys.*, **25**, 860 (1956).

[2] T. A. Milne and H. M. Klein, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1628 (1960).

[3] J. Berkowitz and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).

[4] S. Datz, W. T. Smith and E. H. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **34**, 558 (1961).

[5] E. E. Schrier and H. J. Clark, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1259 (1963).

We intended to determine the average molecular weights of rubidium chloride, rubidium bromide, cesium chloride and cesium bromide vapours, and the thermodynamic quantities that characterize the vaporization and association processes. For this, we used the data obtained by us in measurements of vapour pressures through the Rodebush-Dixon quasistatic method and through the transportation method. The apparatus and the method of work for the quasistatic method were described in a previous paper. [6] This paper will present only the apparatus used in the transportation method and the pattern of cell built by us for ensuring the saturation of inert gas with the salt vapours.

## EXPERIMENTAL

The transportation method consists in the transport of a known quantity of vapours in equilibrium with the melt by an inert gas. The transported vapours condensate, and are gathered in a tube called "condenser".

Supposing that both the salt vapours and the inert gas behave as perfect gases, we can write :

$$\begin{aligned} pV &= (g/M)RT \\ P_A V &= n_A RT \qquad (1) \\ P_t &= p + P_A \end{aligned}$$

where $p$ and $P_t$ represent the pressure of the salt vapours and the total pressure due to the inert gas ($P_A$) and the salt vapours ; $g$ is the quantity of condensate (in mg) and $n_A$ the quantity (moles) of inert gas. The other symbols have already known meanings. From equation (1) the following expression may be obtained :

$$M = (g/n_A)(P_t/p - 1) \qquad (2)$$

Therefore, knowing the pressure $p$ from measurements made by another method the average molecular weight from equation (2) may be appreciated. The quantity $n_A$ was also calculated by means of the ideal gas law applied to the experimental data supplied by Mariotte flask (connected to the condenser tube) according to the relation :

$$n_A = (P_{\mathrm{atm}} - \Delta P_{\mathrm{H_2O}} - p_{\mathrm{H_2O}}) g_{\mathrm{H_2O}} / R(273 + t) \rho_{\mathrm{H_2O}} \qquad (3)$$

where $P_{\mathrm{atm}}$ is the atmospheric pressure in mm Hg ; $\Delta P_{\mathrm{H_2O}}$ is the difference between the Mariotte flask pressure and the atmospheric one, in mm Hg ; $g_{\mathrm{H_2O}}$ is the amount of water, in grams, collected during a measurement ; $\rho_{\mathrm{H_2O}}$ is the water density at temperature $t$ read at Mariotte flask ; $p_{\mathrm{H_2O}}$ being the partial vapour pressure of water at temperature $t$.

The apparatus is shown in figure 1.

The transportation cell with the condenser are shown in figure 2.

The pattern of this cell was made by us for the saturation of the carrier gas with the salt vapours. For the cell, the optimum dimensions were chosen: a tube of 25 mm in diameter and 50 mm in length is the body of the cell, and is divided into two compartments : $a$, of 20 mm, and $b$,

---

[6] I. G. Murgulescu and L. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1353 (1966).

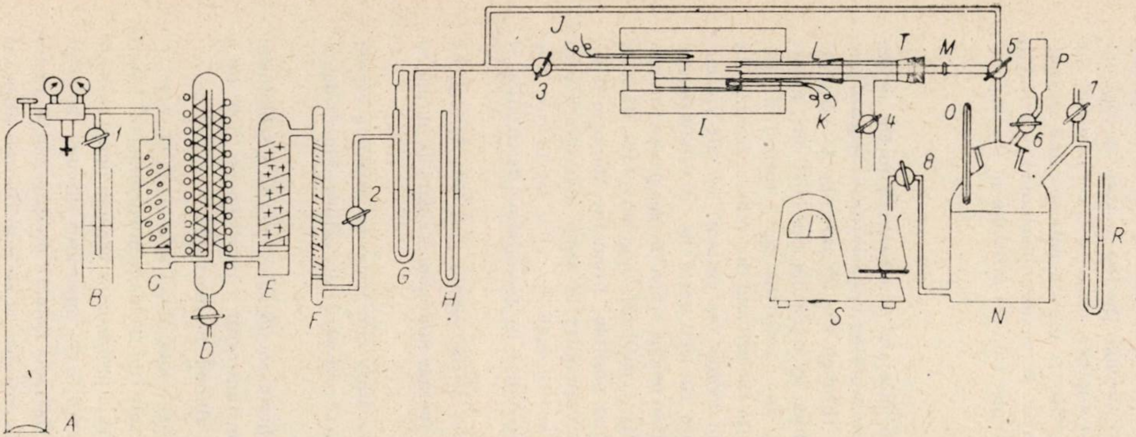


Fig. 1. – Transportation apparatus.

*A* – argon tank, *B* – hydrostatic valve, *C* – vessel for purification and drying of carrier gas by calcium chloride sic., by copper chips heated at 650° (*D*), by phosphorus pentoxide (*E*), *F* – tube with blue silicagel, *G* – dioctylphthalate flowmeter, *H* – dibutylphthalate manometer, *I* – mobile furnace along the longitudinal axis, *J* – chromel-alumel thermocouple for temperature adjustment, *K* – Pt-Pt10%Rh thermocouple for temperature measurements in transportation cell, *L* – quartz transportation cell, *M* – platinum condenser, *N* – Mariotte flask, *O* – thermometer, *P* – funnel for filling the Mariotte flask with water, *S* – balance for weighing water from Mariotte flask.

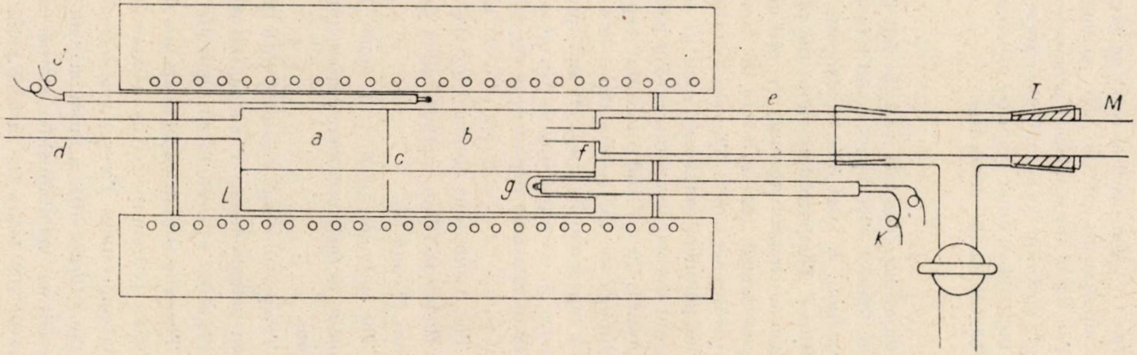


Fig. 2. – Transportation cell.

*L* – body of the cell, *M* – platinum condenser, *K* – Pt-Pt10%Rh thermocouple, *J* – chromel-alumel thermocouple, *T* – intermediate glass piece, *a* – and *b* – the two compartments of transportation cell, *c* – orifice in the dividing wall, *d* – and *e* – quartz tubes welded to the cell, *f* – orifice for condenser, *g* – thermocouple sheath.

of 30 mm long, by means of a thin wall having an orifice *c* of 3—4 mm in diameter. At both ends the body of the cell has two quartz tubes, one (*d*) serving to the introduction and preheating of the gas that enters the cell; the other (*e*) serves as a tube for the condenser *M*, which can enter the cell through the orifice *f*.

The cell is filled with melted salt but the level of the melt must not cover completely the orifice *e*. Argon, used as carrying gas, enters the cell through the tap 3, goes through the two compartments of the cell passing from one into another, close to the surface of the melt. The top of the condenser penetrates through the orifice *f*, and the entrance and condensation of vapours in the lateral tube *e* are stopped. Condenser *M*, made of platinum has a length of 400 mm and an inner diameter of 1 mm in order to hinder the free diffusion of the vapours from the cell in the condenser.

*Procedure*. The cell with the salt is laid in the furnace and is connected to the device shown in figure 1. The taps 3, 4 and 5 turned off, until the working temperature is reached and kept constant. A false quartz condenser is introduced through the lateral tube to obturate the orifice *f*. The introduction of the platinum condenser by replacing the false one, allows the argon to circulate through the cell in the following way: with the tap 3 turned off, the gas passes through the tap 5 into the condenser, then into the cell and the tube *e*, leaving the apparatus through tap 4. This sense of the gas circulation avoids the entrance of salt vapours into the platinum condenser since its introduction into the cell until the re-establishment of constant working temperature. The proper determination begins when the gas passes through tap 3 towards the cell and condenser—tap 4 being already turned off—and enters the Mariotte flask through the three-ways tap 5 laid in corresponding position. From the Mariotte flask, with the taps 6 and 7 turned off and tap 8 turned on, a quantity of water determined with the balance *S*, corresponding to the volume of argon passed through the cell is let to run. The quantity of substance deposited in the condenser is determined by potentiometric titration of halogen with a 0.1 N solution of silver nitrate.

The results thus obtained together with the values of the vapour pressures determined by the Rodebush-Dixon method,[7] allow to calculate the average molecular weights by means of equations (2) and (3).

The optimum speed of the argon flow and the necessary conditions for avoiding vapour diffusion in the condenser were discussed in a previous work[8] and were fully achieved in all determinations.

Temperature was measured with Pt-Pt 10% Rh thermocouple connected to a Schlotheim precision potentiometer. The temperature was kept constant with a precision of ± 2° by a thermoregulator with photocell, controlled by a chromel-alumel thermocouple.

The salts were dried 24 hours in a drying box at 105°, and the traces of water were removed directly from the cell by maintaining it, with the salt, for 24 hours in vacuum ($10^{-1}$ torr) at room temperature. The cell evacuation is achieved with a preliminary vacuum pump through tap 4 (tap 3 turned off); a Pirani manometer was connected to the apparatus through the joint *T*. The salt was maintained for another 24 hours under the same reduced pressure but at a temperature by 100° below the melting point. To avoid the entrance of air into the cell when the manometer is removed and during the introduction of the false condenser, a strong flow of gas is passed through tap 3 into the cell (tap 4 turned off). Afterwards, taps 3, 4 and 5 are turned off and the cell temperature is raised to the desired value.

---

[7] I. G. Murgulescu and L. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1077 (1967).

[8] I. G. Murgulescu and L. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 457 (1966).

## RESULTS AND DISCUSSION

For rubidium chloride, rubidium bromide, cesium chloride and cesium bromide the results of the measurements are presented in tables 1 to 6. The tables 1 to 4 comprise the transportation data experimentally determined, which were used to calculate the average molecular weights from relation (2). Average molecular weights are greater than those of the monomers by about 16% for rubidium halides, and by 30% for cesium halides. Knowing the average molecular weight $\overline{M}$ of vapours, the molar fractions of the monomer and dimer in vapours and their partial pressures were calculated by means of the relations :

$$x_2 = (\overline{M}/M) - 1 \tag{4}$$

$$p_2 = x_2 p \tag{5}$$

where $M$ is the molecular weight of the salt, $p_2$ is the partial pressure of the dimer, $x_2$ is its molar fraction and $p$ is the total pressure of the respective salt determined by the Rodebush-Dixon method.

By the method of the least squares, the equations representing the variations of $\log p_1$ and $\log p_2$ with temperature were calculated. These equations are the following :

$$\log p = -\Delta H_i^0/4.575 + (\Delta C_p/R) \log T + I \tag{6}$$

where $\Delta H_i^0$ is the molar evaporation heat of the monomer ($i = 1$) or of the dimer ($i = 2$), and $\Delta C_p$ is the difference between the heat capacity of vapours and liquid.

The heat capacities of the monomer and dimer were approximated on the basis of the classic theory of the heat capacities of perfect gases, supposing that at the temperatures used all the degrees of freedom are active (including those of atom vibration in the molecule). Hence the values 8.91 cal/mol. degr for monomer and 19.80 cal/mol. degr for dimer are obtained. The heat capacities for liquid cesium chloride and rubidium chloride were taken from Kubachewski's paper [9] and for rubidium bromide and cesium bromide were estimated from the values $\Delta C_p$ and $C_p$ gas given by Kelley.[10, 11] Thus, the following values for the difference $\Delta C_p$ (for monomer and dimer respectively) were obtained :

rubidium chloride − 6.39 and −10.80 ;
rubidium bromide − 6.87 and −11.76 ;
cesium chloride −10.60 and −19.24 ;
cesium bromide − 6.96 and −11.94 ;

all of them are given in cal/mol. degr. The equations of vapour pressures thus established are given in table 5, both for monomer and dimer.

In table 6 are given the thermodynamic data concerning the vaporization process : in the first two columns the heats of vaporization of the

---

[9] O. Kubaschewski, E. Ll. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 4th ed., Pergamon Press, London, 1967.

[10] K. K. Kelley, "Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy", Bureau of Mines Bull., 601, 1962.

[11] K. K. Kelley and E. G. King, Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy, Bureau of Mines Bull., 592, 1961.

*Table 1*

**Transportation data for rubidium chloride**

| T °C | 1003 | 1002 | | 1046 | | | 1103 | | 1102 | 1156 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{atm}$ | 760.8 | | | 760.0 | | | 761.1 | | | | | |
| $P_{man}$ | 1.8 | | | | | | | | | | | |
| $P_t$ | 762.6 | | | 761.8 | | | 762.9 | | | | | |
| Mariotte flask | | | | | | | | | | | | |
| $\Delta P_{H_2O}$ | 8.1 | | | 7.4 | | | | | | 8.1 | | |
| $t$ °C | 27 | 28 | | 27 | 29 | | 26 | 28 | | 29 | | |
| $g_{H_2O}$ | 300.5 | 301.0 | 301.3 | 202.0 | 401.7 | 401.0 | 204.4 | 206.5 | 202.2 | 106.1 | 101.2 | 101.9 |
| $n_A$ | 11.7044 | 11.6607 | 11.6723 | 7.8659 | 15.4654 | 15.4385 | 8.0125 | 8.0101 | 7.8433 | 4.0901 | 3.9012 | 3.9282 |
| mg salt | 65.68 | 63.38 | 63.38 | 72.03 | 139.15 | 134.61 | 134.00 | 134.60 | 128.50 | 126.4 | 120.3 | |
| $p_{st}$ | 29.5 | 29.1 | | 46.7 | | | 80.1 | | 80.8 | 132.2 | | |
| $\overline{M}$ | 139.5 | 137.0 | 136.8 | 140.2 | 137.7 | 133.5 | 139.6 | 140.3 | 138.3 | 147.4 | 147.1 | 146.1 |

$\overline{M}_{average} = 140.3$
$M = 120.92$

*Table 2*

**Transportation data for rubidium bromide**

| T °C | 990 | | | 1037 | 1038 | | 1105 | 1106 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{atm}$ | 760.8 | | | | | | | 764.3 | |
| $P_{man}$ | 1.1 | | | | | | | | |
| $P_t$ | 761.9 | | | | | | | 765.4 | |
| | Mariotte flask | | | | | | | | |
| $\Delta P_{H_2O}$ | 7.4 | | | | | | | | |
| $t$ °C | 24 | 25 | | 28 | | | 27 | | |
| $g_{H_2O}$ | 101.7 | 101.2 | 102.5 | 101.5 | 101.9 | 101.8 | 53.2 | 51.5 | |
| $n_A$ | 4.0253 | 3.9852 | 4.0364 | 3.9362 | 3.9516 | 3.9478 | 2.0838 | 2.0172 | |
| mg salt | 34.5 | 33.8 | 34.5 | 61.6 | 61.6 | 60.9 | 71.4 | 69.7 | 70.7 |
| $p_{st}$ | 32.9 | | | 55.7 | 56.3 | | 110.3 | 111.4 | |
| $\overline{M}$ | 187.6 | 185.7 | 187.0 | 198.3 | 195.3 | 193.3 | 203.5 | 202.8 | 205.8 |

$\overline{M}_{average} = 195.4$
$M = 165.37$

*Table 3*

**Transportation data for cesium chloride**

| T °C | 1055 | 1152 | 1155 | | 1163 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{atm}$ | 750.8 | | | | 755.4 | |
| $P_{man}$ | 2.1 | | | | | |
| $P_t$ | 752.9 | | | | 757.5 | |
| | Mariotte flask | | | | | |
| $\Delta P_{H_2O}$ | 7.4 | | | | | |
| $t$ °C | 26.0 | | | | 24.0 | |
| $g_{H_2O}$ | 60.0 | 52.0 | | 53.0 | 51.5 | 51.0 |
| $n_A$ | 2.3190 | 2.0113 | | 2.0500 | 2.0234 | 2.0038 |
| mg salt | 62.17 | 173.0 | 181.4 | | 213.4 | 210.0 |
| $p_{st}$ | 83.7 | 220.3 | 226.5 | | 243.8 | |
| $\overline{M}$ | 214.3 | 207.9 | 209.6 | 205.6 | 222.2 | 220.8 |

$\overline{M}_{average} = 213.4$
$M = 166.36$

*Table 4*

**Transportation data for cesium bromide**

| T °C | 977 | 998 | 1037 | | 1035 | 1090 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{atm}$ | 756.4 | | 760.6 | | | | |
| $P_{man}$ | 2.2 | | | | | | |
| $P_t$ | 758.6 | | 762.8 | | | | |

Mariotte flask

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta P_{H_2O}$ | 7.0 | | | | | | |
| $t$ °C | 28 | 30 | 27 | 28 | 27 | 30 | |
| $g_{H_2O}$ | 100.8 | 100.1 | 55.0 | 51.0 | 51.3 | 48.0 | 44.2 |
| $n_A$ | 3.8878 | 3.8531 | 2.1444 | 1.9783 | 2.0002 | 1.8417 | 1.6959 |
| mg salt | 79.22 | 77.92 | 67.91 | 63.11 | 62.68 | 114.0 | 100.9 |
| $p_{st}$ | 50.0 | 50.6 | 78.4 | | 76.7 | 136.8 | |
| $\overline{M}$ | 288.7 | 282.9 | 276.4 | 278.5 | 280.3 | 283.2 | 272.2 |

$\overline{M}_{\text{average}} = 280.3$
$M = 212.81$

*Table 5*

**Equations for the variation of log $p_1$ and log $p_2$ with temperature**

| log $p_1$(mm Hg) | log $p_2$(mm Hg) |
|---|---|
| RbCl | |
| $-9.629/T - 3.2161 \log T + 18.92$ | $-10.906/T - 5.4356 \log T + 26.10$ |
| RbBr | |
| $-9.860/T - 3.4576 \log T + 19.96$ | $-11.277/T - 5.9188 \log T + 28.05$ |
| CsCl | |
| $-11.511/T - 5.3400 \log T + 27.15$ | $-13.820/T - 9.6834 \log T + 42.02$ |
| CsBr | |
| $-10.156/T - 3.5029 \log T + 20.39$ | $-11.029/T - 6.0094 \log T + 28.55$ |

monomer and dimer; in the third column the heat of dissociation of dimer obtained by us and by other authors; in columns 4 to 7 the heats of vaporization and sublimation for monomer and dimer at melting points obtained by us and those indicated by Blander, and in the last column the values of $\Delta H_{298}$ calculated from the free energy functions and the values of vapour pressures of monomer determined by us, as well as the values of vapour pressures of monomer given by Brewer and Brackett.[12] For dissociation heat calculation the following relation was used:

$$\Delta H_{\mathrm{diss}} = 2\,\Delta H_1 - \Delta H_2 \tag{7}$$

For the calculation of $\Delta H_{298}$ the method based on the third law of thermodynamics[13, 14] was applied using the free energy functions and the relation:

$$-R\ln P = \Delta\,(F_T^0 - H_{298}^0)/T + \Delta H_{298}^0/T \tag{8}$$

where $\Delta\,(F_T^0 - H_{298}^0)/T$ is the difference between the free energy functions of diatomic gas and the condensed phase. This value was taken from Brewer and Brackett's work[10]; $P$ is the partial pressure of monomer calculated by us through a relation similar to equation (5).

The heat of dissociation of dimer at the temperature at which the salts are in liquid form were determined experimentally only for rubidium and cesium chlorides by Datz[4] through vapour density measurements. The other values at 1000°K were estimated by Blander,[15] and by Brewer and Brackett.[12] As it comes out from table 6, the concordance between our values and those obtained by Datz is satisfactory, especially for cesium chloride. The concordance between the values of heats of evaporation and sublimation of monomers and dimers obtained by us and those calculated by Blander is also satisfactory. Our values of sublimation heat at 298°K and those indicated by Brewer and Brackett are also in agreement.

From the average molecular weight given in tables 1 to 4, the following molar fractions are calculated by means of relation (4):

| | |
|---|---|
| rubidium chloride dimer . . . . . . . . | 0.16 |
| rubidium bromide dimer . . . . . . . . | 0.18 |
| cesium chloride dimer . . . . . . . . . | 0.27 |
| cesium bromide dimer . . . . . . . . . | 0.32 |

These values are compared to the values obtained by Datz:

| | |
|---|---|
| rubidium chloride dimer . . . . . . . . | 0.205 to 0.104 |
| cesium chloride dimer . . . . . . . . . | 0.239 to 0.089 |

The average molecular weight of cesium chloride obtained by us (213.4) is close to that obtained by Schrier and Clark[5] (217.4) using the transportation and boiling point methods.

---

[12] L. Brewer and E. Brackett, *Chem. Rev.*, **61**, 425 (1961)

[13] J. O' M. Bockris, J. L. White and J. D. Mackenzie, "Physico-Chemical Measurements at High Temperatures", Butterworths, London, 1959, p. 353.

[14] J. L. Margrave, *J. Chem. Educ.*, **32**, 520 (1963).

[15] M. Blander, "Molten Salt Chemistry", Interscience Publ., N. Y., 1964, p. 624.

*Table 6*

**Thermodynamic data concerning the vaporization, sublimation and dissociation pressures**

| $\Delta H_1$ | $\Delta H_2$ | $\Delta H_{diss}$ | | $\Delta H_{1,vap}$ | $\Delta H_{2,vap}$ | $\Delta H_{1,subl}$ | $\Delta H_{2,subl}$ | $\Delta H_{298}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kcal/mol | | T °C | kcal/mol | kcal/mol, at melting point | | | | kcal/mol |
| | | | | RbCl | | | | |
| $44.1-6.39\times10^{-3}T$ | $49.9-10.8\times10^{-3}T$ | 1000 | $36.3^a$ | $37.7^a$ | $39.2^a$ | $43.4^a$ | $50.5^a$ | $50.4^a$ |
| | | | $40.0^b$ | $42.3^b$ | $44.7^b$ | $48.0^b$ | $56.0^b$ | $51.1^c$ |
| | | | $41.7^c$ | | | | | |
| | | 1300 | $42.0^d$ | | | | | |
| | | | $35.7^a$ | | | | | |
| | | | | RbBr | | | | |
| $45.1-6.87\times10^{-3}T$ | $51.5-11.76\times10^{-3}T$ | 1000 | $36.6^a$ | $38.5^a$ | $40.3^a$ | $44.1^a$ | $51.4^a$ | $49.0^a$ |
| | | | $39.0^b$ | $40.8^b$ | $42.7^b$ | $46.4^b$ | $53.8^b$ | $49.4^c$ |
| | | | $37.2^c$ | | | | | |
| | | | | CsCl | | | | |
| $52.6-10.61\times10^{-3}T$ | $63.2-19.24\times10^{-3}T$ | 1000 | $40.1^a$ | $42.9^a$ | $45.5^a$ | $47.7^a$ | $55.2^a$ | $48.6^a$ |
| | | | $37.0^b$ | $40.7^b$ | $44.3^b$ | $45.5^b$ | $54.0^b$ | $48.3^c$ |
| | | | $39.0^c$ | | | | | |
| | | 1300 | $39.4^a$ | | | | | |
| | | | $37.3^d$ | | | | | |
| | | | | CsBr | | | | |
| $46.5-6.96\times10^{-3}T$ | $50.5-11.94\times10^{-3}T$ | 1000 | $40.4^a$ | $40.2^a$ | $39.7^a$ | $45.8^a$ | $51.0^a$ | $47.3^a$ |
| | | | $36.0^b$ | $38.3^b$ | $40.5^b$ | $43.9^b$ | $51.8^b$ | $46.6^c$ |
| | | | $35.6^c$ | | | | | |

a – our results: b – reference 15; c – reference 12; d – reference 4.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1119–1123 (1968)

# ON TETRACOORDINATED COMPLEXES

V. E. SAHINI and VERONICA BREZULEANU

Institute of Physical Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received March 26, 1968*

In the present paper we considered the stereochemistry of tetrahedral complexes on the basis of the molecular orbitals method by the theory of second order perturbation.

The tetracoordinated complexes may present either a pyramidal or a plane structure. On the basis of *cis-trans* isomerism found in $PtX_2Y_2$ type molecules as well as of other experimental evidences, Werner reached the conclusion, confirmed by many subsequent studies, [1] that compounds $PtX_4(PtY_4)$ have a plane structure.

Besides the experimental methods, the problem of the stereochemistry of the complexes has also been dealt with theoretically. The crystal field theory was found unsuccessful in the problem of stability and stereochemistry of complexes. Thus it has been assumed that $(NiCl_4)^{2-}$, is unstable owing to its small stabilization energy in the crystal field, as compared to that of an octahedral complex ; even if prepared, this complex would be strongly distorted because of the Jahn-Teller mechanism, its basic electronic state being ${}^3T_{1g}$. But X-ray crystallography proved that in $NiCl_4$ the nuclei form a perfect tetrahedron. This has been explained [2] on the basis of the spin-orbital coupling, which would place lower an undegenerated spin-orbital component $\Gamma_5$, hindering thus the Jahn-Teller effect. This explanation which seems reasonable in the case of $(NiCl_4)^{2-}$, when applied to $[CuCl_4]^{2-}$ and $[CoCl_4]^{2-}$ leads to results which show no agreement with the experiment. The inability of the crystal field theory to render correctly the stereochemistry of the complexes is due to the fact that relatively small differences of energy can lead to a completely different space arrangement.

The theory of directed valency [3] considers the problem of the qualitative determination of the stereochemistry of substances taking into account the existence of directed interactions. But this theory cannot explain consistently the deviations from the ideal space forms and also presents the disadvantage of working with hybrid orbitals which do not generally transform themselves according to the irreducible representations of the considered group.

---

[1] K. A. Jensen, *Z. anorg. Chem.*, **229**, 225 (1936).

[2] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **64**, 43 (1960).

[3] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Oxford University Press, 1940.

Gillespie-Nyholm's [4] approximation is a better one, as it considers that the spatial arrangement in which the repulsion between the valency electrons is minimum is achieved.

In the present paper we considered the stereochemistry of tetrahedral complexes on the basis of the molecular orbitals method by the theory of second order perturbation. [5] Using the MO-LCAO approximation, the *d*, *s* and *p* orbitals of the central atom are taken into account and also the ligands are supposed to take part with a certain type of orbitals able to give only $\sigma$ bonds. The symmetry orbitals of the ligands corresponding to the irreducible representation of the two point groups considered : $D_{4h}$ and $T_d$ are given in table 1. To each irreducible representation corresponds a secular equation of the $|H_{ij} - S_{ij} E| = 0$ matrix form. The nondiagonal elements : $H_{ij} = \int \psi_i (M, \gamma) H \psi_j (\text{Lig}, \gamma) d\tau$ are supposed to be proportional to the corresponding overlap integrals, namely $H_{ij} = k_{ij} S_{ij}$ where $S_{ij} = \int \psi_i (M, \gamma) \psi_j (\text{Lig}, \gamma) d\tau$ and $k_{ij}$ is the proportionality factor of Wolfsberg-Helmholtz's approximation. Taking into account the form of the second order correction for the energy :

$$\frac{|H_{ij}|^2}{H_{ii} - H_{ij}} = \gamma_{ij} S_{ij}^2$$

the orbital energies have the form given in table 1 in which the following notations have been used : $\alpha$, $\alpha'$, $\alpha''$ and $\beta$ representing respectively the ionization potentials of the *d*, *s* and *p* orbitals of the central atom adn of the $\sigma$ ligand orbital and $m = \frac{(\alpha + \beta)^2}{\beta - \alpha}$; $n = \frac{(\alpha' + \beta)^2}{\alpha' - \beta}$; $r = \frac{(\alpha'' + \beta)^2}{\alpha'' - \beta}$; $I = \int n d_z{}^2 \cdot \sigma_{\text{Lig}}\ d\tau$; $I' = \int (n + 1) s . \sigma_{\text{Lig}}\ d\tau$; $I'' = \int (n + 1) p . \sigma_{\text{Lig}}\ d\tau$. The pure orbitals of the ligands are supposed to be less stable than the d orbitals of the central atom. The values of the group integrals *versus* the simple integrals are also given in table 1. From the above it results that the *m*, *n* and *r* numbers are positively defined. The $\alpha''$ level will be considered far enough from $\alpha'$ and the case of the tetracoordination complexes with identical ligands only will be analysed. To evaluate the total stabilization energy $\Delta E_{\text{Stab}} = \gamma_{ij} S_{ij}^2$ all corresponding occupied orbital values are added. For $d^0$ complexes the following cases could be distinguished :

1. $mI^2 > rI''^2 > 4\, nI'^2$
2. $mI^2 > 4\, nI'^2 > rI''^2$
3. $rI''^2 > mI^2 > 4nI'^2$
4. $4nI'^2 > mI^2 > rI''^2$
5. $rI''^2 > 4nI'^2 > mI^2$
6. $4nI'^2 > rI''^2 > mI^2$

---

[4] R. S. Nyholm and R. J. Gillespie, *Quart. Rev.*, **11**, 339 (1957).

[5] S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc.* (A), **1966**, 420.

*Table 1*

**The orbitals energies and the group integrals for $D_{4h}$ and $T_d$ symmetry**

| Symmetry representation | Orbitals of the centralisation | The symmetry orbitals of the ligands | Levels | The orbitals energies | The group integrals |
|---|---|---|---|---|---|
| $D_{4h}$ | | | | | $\int d_{z^2}\cdot\sum_1 d\tau = \int d_{z^2}\cdot\sigma_{Lig}\cdot d\tau = I$ |
| $a_{1g}$ | $d_{z^2}$, s | $1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4) = \Sigma_1$ | $a_{1g}^1$ | $\alpha - m\,I^2$ | $\int s\cdot\sum_1 d\tau = 2\int s\cdot\sigma_{Lig}\,d\tau = 2I''$ |
| | | | $a_{1g}^2$ | $\alpha' + 4\,n\,I'^2$ | |
| | | | $a_{1g}^3$ | $\beta + mI^2 - 4nI'^2$ | |
| $b_{1g}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $1/2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4) = \Sigma_2$ | $b_{1g}$ | $\alpha - 3\,m\,I^2$ | $\int d_{x^2-y^2}\cdot\sum_2 d\tau = \sqrt{3}\,I$ |
| | | | $b_{1g}^*$ | $\beta + 3\,mI^2$ | |
| $a_{2u}$ | $p_z$ | | $a_{2u}$ | $\alpha''$ | |
| $b_{2g}$ | $d_{xy}$ | | $b_{2g}$ | $\alpha$ | |
| $e_u$ | $p_x$ | $1/2(\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4) = \Sigma_3$ | $e_u$ | $\beta$ | $\int p_x\sum_3 d\tau = 0$ |
| | $p_y$ | $1/2(\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$ | $e_u^*$ | $\alpha''$ | |
| $e_g$ | $d_{xy}$ | | $e_g$ | $\alpha$ | |
| | $d_{yz}$ | | | | |
| $T_d$ | | | $a_1$ | $\beta - 4\,nI'^2$ | $\int s\cdot\sum_1' = 2I'$ |
| $a_1$ | s | $1/2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4) = \Sigma_1'$ | $a_1^*$ | | |
| e | $d_z{}^2$ | | e | $\alpha' + 4\,n\,I'^2$ | |
| | $d_{x^2-y^2}$ | | | $\alpha$ | |
| $t_2$ | $p_x$, $d_{yz}$ | $1/2(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4) = \Sigma_2'$ | $t_2^1$ | $\alpha - 4/3\,m\,I^2$ | $\int p_x\cdot\sum_2' = \frac{2}{\sqrt{3}}\int p_x\cdot\sigma_{Lig}d\tau =$ |
| | $p_y$, $d_{xz}$ | $1/2(\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$ | $t_2^2$ | $\beta - 4/3\,rI''^2 + 4/3\,mI^2$ | |
| | $p_z$, $d_{xy}$ | $1/2(\sigma_1+\sigma_4-\sigma_2-\sigma_3)$ | $t_2^3$ | $\alpha'' + 4/3\,rI''^2$ | |
| | | | | | $= \frac{2}{\sqrt{3}}I''$ |
| | | | | | $\int d_{yz}\cdot\sum_2' = \frac{2}{\sqrt{3}}I$ |

In the first case the stabilization energies could take the values : A, B, C given in table 2.

*Table 2*

**The energies values for $d^0$ complexes**

| Notation | Value |
|---|---|
| A | $8\alpha - 8m I^2$ |
| B | $6\alpha + 2\beta - 6mI^2 - 8nI'^2$ |
| C | $6\alpha + 2\beta - 8mI^2 - 8nI'^2$ |
| D | $6\alpha + 2\beta - 8mI^2 - 8/3rI''^2 + 8/3\, mI^2$ |
| E | $2\alpha + 6\beta - 8mI^2 - 8rI''^2 - 8/3m\, I^2$ |
| F | $8\beta + 8mI^2 - 8nI'^2 - 8rI''^2$ |

Among these values the minimum one is A if $(\beta - \alpha) > 4nI'^2$ and C if $(\beta - \alpha) < 4nI'^2$. Taking into account the correspondence between the A, B, C values and the considered symmetries, it results that when $(\beta - \alpha) > 4nI'^2$ the $D_{4h}$ symmetry as well as $T_d$ could occur, the former being more probable as it corresponds to three cases that may be achieved, while the latter to only two cases. When $(\beta - \alpha) < 4nI'^2$, only the $T_d$ symmetry is achieved. In the first case $((\beta - \alpha) > 4nI'^2)$ the symmetry for the actually considered case could be established by the study of the amounts taking part in the expressions of the energy levels.

In the second case the situation is identical.

In the third case the energy can take the values A, D, E, C, F. Among these, the minimum value is A if $(\beta - \alpha) > 4/3\ (rI''^2 - mI^2)$ and both symmetries can be achieved, but if $(\beta - \alpha) < 4/3\ (rI''^2 - mI^2)$ only the $T_d$ symmetry is achieved.

An interesting case is the fourth one, when only the $T_d$ coordination is achieved $(|C| > |B|)$. In the last two cases the $T_d$ symmetry is achieved only if : $4rI''^2$ is bigger than the biggest of $3\ (\alpha - \beta) + 7mI^2$ and $2\ (\beta - \alpha) + 17/3\ mI^2 + 4nI'^2$ values.

The same type of discussion is used for the $d^n$ complexes. In the case of $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, for instance, $\alpha = -11.4$ ev ; $\alpha' = -9$ ev ; $\alpha'' = -5.3$ ev ; $I = 0.004$ ; $I' = 0.097$ ; $I'' = 0.01$ ; $r = 48$ ; $m = 533$ ; $n = 253$ and evaluating the stabilization energy in the case of the two symmetries namely :

$$E_T = 10\alpha + 6\beta - 8nI'^2 - \frac{16}{3} rI''^2 - \frac{8}{3} mI^2$$

$$E_{D4h} = 10\alpha + 6\beta - 8nI'^2 - 6mI^2$$

it results that the plane symmetry is achieved.

Another case considered is that of $MnO_4^-$ where : $I = 0.12$ ; $I' = 0.28$ ; $I'' = 0.10$ ; $n = 87.16$ ; $r = 39.20$ ; $m = 10.27$ and from energies expressions :

$$E_{D_{4h}} = 10\,\alpha + 6\beta - 6mI^2 - 8nI'^2$$

$$E_{T_d} = 10\alpha + 6\beta - 6mI^2 - 8nI'^2 - \frac{16}{3}rI''^2 + \frac{10}{3}mI^2$$

it results that $T_d$ symmetry is achieved.

Similar calculations performed for $CrO_4^{2-}$, $[Ni\,(CN)_4]^{2-}$, etc. lead to results in full agreement with the experimental data.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1119–1123 (1968)

Another case considered is that of MnCl₂ where [illegible] 0.23 [illegible] 81.1 [illegible] 39.29 [illegible] 10 [illegible] expressions

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Similar calculations performed for CrCl₃ [illegible] results in fair agreement with the experimental data.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1125–1131 (1968)

# SIGNIFICANT-STRUCTURE THEORY COMPRESSIBILITY COEFFICIENTS, THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS AND HEAT CAPACITIES OF SOME METALS IN LIQUID STATE

RODICA VÎLCU and C. MISDOLEA

Institute of Physical Chemistry, Bucharest,
str. Galaţi, 31

*Received December 29, 1967*

Some metals in liquid state, namely copper, mercury and lead, at various temperatures, are characterized here, from the thermodynamic standpoint, by means of the significant-structure theory. The thermal expansion and isothermal compressibility coefficients are correlated with their heat capacities at constant volume and pressure. The results acquired show the validity range of this theory as far as these metals are concerned.

The significant-structure theory enjoyed a considerable success by allowing the reproduction, by computation, of certain experimental thermodynamic quantities, in the case of molecular [1] as well as of ionic [2] liquids. This theory can be applied equally well to both the simple liquids and the solutions.

In this paper, we intend to apply the Eyring theory to calculate certain thermodynamic properties (isothermal compressibility, thermal expansion coefficients and heat capacities) of some liquid metals with different physico-chemical properties, namely copper, mercury and lead.

The thermodynamic properties of the mercury had been advanced by calculation by Kinkaid and Eyring [3] who applied to liquids the theory of Hirschfelder and Eyring. [4] White [5] made use of the partition function, established by Walter and Eyring [6] in calculating the thermodynamic properties of some melted metals, while Carlson, Eyring and Ree [7] calculated, with the help of the significant-structure theory the melting and boiling entropies, as well as the critical parameters of the three metals which are the object of our study.

---

[1] T. R. Thomson, H. Eyring and T. Ree, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 336 (1960).
[2] R. Vîlcu and C. Misdolea, *J. Chem. Phys.*, **46**, 906 (1967).
[3] J. F. Kinkaid and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 587 (1937).
[4] J. O. Hirschfelder and H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **41**, 249 (1937).
[5] H. I. White, Jr., Thesis, Princeton Univ., Department of Chemistry, 1942.
[6] J. Walter and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **9**, 393 (1941).
[7] C. M. Carlson, H. Eyring and T. Ree, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 649 (1960)

On account of the structural particularities of the various liquid categories, a partition function is established for each type of liquid, specific to its behaviour. For melted metals, the molar partition function is formulated, according to the significant-structure theory, [7] as follows

$$z = \{[\exp(E_s/RT)]/[1 - \exp(-\theta/T)^3][1 + n_h \exp(- \\ - aE_s/n_h RT)]\}^{NV_s/V}\{(z_1 eV/N)^2 + 2z_2 eV/N\}^{(1-V_s/V)N} \tag{1}$$

where

$E$, is the sublimation energy of the solid at its melting point;

$\theta$, Einstein characteristic temperature of the solid at its melting point;

$T$, thermodynamic temperature

$n_h$, number of the equilibrium positions accessible to a molecule, to be added to its most stable position

$$n_h = n\frac{V - V_s}{V_s} \quad ; \qquad n = c\frac{V_s}{V} \tag{2}$$

$V$, molar volume of the liquid

$V_s$, the molar volume of the solid at its melting point

$a$, a parameter related to the energy allowing a molecule to occupy one of its accessible positions.

$$z_1 = [g\,(2\pi m_1 kT)^{3/2}]/h^3 \tag{3}$$

$$z_2 = \{[(2\pi m_2 kT)^{3/2}]/h^3\}\,[(8\pi^2 IkT)/2h^2]\,(e^{D/kT} - 1)/(1 - e^{-h\nu/kT}) \tag{4}$$

where

$I$, the blend moment of inertia,

$\nu$, the fundamental state vibration frequency of the diatomic molecules,

$D$, dissociation energy,

$g$, electronic degeneration factor of the metal atom,

$m_1$, $m_2$, the masses of the monoatomic and diatomic metal molecules;

$R$, $N$, $h$ and $k$ are the well-known universal constants.

The partition function for liquid metals, as given by equation (1) differs from the one developed by the Eyring theory either for the molecular liquids, [2] or for ionic [8] liquids. The particularity of this partition function consists of the expression attributed to its gas-like part. The first term of this part, $\left(\frac{z_1 eV}{N}\right)^2$, represents the contribution of the metal atoms to the global value of the partition function, while the second term $\frac{2z_2 eV}{N}$ represents the molecule (biatomic) contribution. The big difference between the values of these terms, due to the existence of a rather loose association in the vapour state, allows to neglect the second term in our calculation.

---

[8] C. M. Carlson, H. Eyring and T. Ree, *ibid.*, **46**, 333 (1960).

With a view to give the following equations a simplified formulation, we restrict the expression of the partition function so that its logarithm takes the form

$$\ln z = \frac{N}{x}\left(\sigma_1 + \sigma_2\right) + N\left(1 - \frac{1}{x}\right)\left(\gamma + \ln x\right) \tag{1'}$$

where : $x = V/V_s$

$$\sigma_1 \equiv E_s/RT - 3\ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) \tag{5}$$

$$\sigma_2 \equiv \ln\left[1 + n\,(x - 1)\exp\left(-aE_s/nRT\,(x - 1)\right)\right] \tag{6}$$

$$\gamma \equiv \ln\left[(z_1 e V_s/N)^2\, x + 2 z_2 e V_s/N\right] \tag{7}$$

The heat capacity at constant volume, $C_v = \frac{\partial}{\partial T}\left(NkT^2\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)$ is expressed, by virtue of the established equations, as follows :

$$C_v = \frac{RT}{x}\left\{2\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial T}\right)_x\right] + T\left[\left(\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial T^2}\right)_x + \left(\frac{\partial^2\sigma_2}{\partial T^2}\right)_x\right] + \right.$$
$$\left. + x\left(1 - \frac{1}{x}\right)\left[2\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_x + T\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial T^2}\right)_x\right]\right\} \tag{8}$$

The isothermal-compressibility coefficient, $\beta_T$, and the thermal-expansion coefficient, $\alpha$, as defined by relations

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{10}$$

are calculated according to the indications given in our previous work[2] and take the form

$$\alpha = \frac{-1}{T}\left\{-(\sigma_1 + \sigma_2) + x\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial x}\right)_T + \gamma + \ln x + x - 1 - T\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\sigma T}\right)_x\right] + \right.$$
$$+ xT\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial x}\right)_T + T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_x + x\,(x - 1)\left[\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}\right)_T + \right.$$
$$\left.\left. + T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}\right)_T\right]\right\}\left\{2\,(\sigma_1 + \sigma_2) - 2x\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial x}\right)_T + x^2\left(\frac{\partial^2\sigma_2}{\partial x^2}\right)_T - 2\,(\gamma + \ln x) - \right.$$
$$\left. - x + 3 + 2x\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}\right)_T + x^2\,(x - 1)\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial x^2}\right)_T\right\}^{-1} \tag{11}$$

$$\beta_T = -\frac{V_s x^2}{RT}\left[2(\sigma_1 + \sigma_2) - 2x\left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial x}\right)_T + x^2\left(\frac{\partial^2 \sigma_2}{\partial x^2}\right)_T - 2(\gamma + \ln x) - \right.$$
$$\left. - x + 3 + 2x\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_T + x^2(x-1)\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}\right]^{-1} \qquad (12)$$

The heat capacity at constant pressure can be computed with the help of the well-known equation

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\beta_T} \qquad (13)$$

by substituting to quantities $\alpha$ and $\beta_T$ their values given by equations (11) and (12), and to $C_v$, its value.

## CALCULATIONS AND RESULTS

Quantities $C_v$, $\alpha$, $\beta_T$ and $C_p$ were computed, by means of the established equations, for the following metals : copper, mercury and lead. For each of these metals, several temperatures had been chosen in the range comprised between their melting point and their boiling point, in order to study the influence of the temperature on the computed quantities.

The characteristic parameters of each metal, theoretically considered either as independent of the temperature, or taken at their melting point, are to be found in table 1.[7]

*Table 1*

**Structural and thermochemical data, at the melting point, of some molten metals**

| No | Rate | Units | Cu[7] | Hg[7] | Pb[7] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $n$ | — | 35 | 45 | 45 |
| 2 | $a$ | — | 0.02300 | 0.0150 | 0.0090 |
| 3 | $E_s$ | cal/mol | 79,800 | 15,400 | 46,720 |
| 4 | $V_s$ | cc/mol | 7.641 | 14.130 | 18.800 |
| 5 | $I$ | g/cm$^2$ | $2.5080 \times 10^{-38}$ | $18.137 \times 10^{-38}$ | $10.752 \times 10^{-38}$ |
| 6 | $\theta$ | °K | 174 | 60 | 56.25 |
| 7 | $\nu$ | sec$^{-1}$. | $7.983 \times 10^{12}$ | $1.080 \times 10^{12}$ | $4.776 \times 10^{12}$ |

The molar volumes of the liquid metals were calculated, for each of the working temperature, from the density data, proper to each metal. These volumes are given in table 2.[9,10]

---

[9] * * * "Liquid Metals Handbook" Washington, Government Printing Office, 1952.

[10] L. Lucas, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **61**, 14 (1964).

*Table 2*

**The molar volumes of some molten metals at different temperatures**

| | Cu | | Hg | | Pb | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T$ (°K) | $V^{10}$ (cc) | $T$ (°K) | $V^9$ (cc) | $T$ (°K) | $V^9$ (cc) |
| 1. | 1356. 2 | 7.91 | 234.29 | 14.65 | 600.60 | 19.50 |
| 2. | 1473.16 | 8.00 | 373.16 | 15.02 | 773.16 | 19.94 |
| 3. | 1573.16 | 8.08 | 473.16 | 15.30 | 873.16 | 20.18 |
| 4. | 1673.16 | 8.16 | 573.16 | 15.57 | 1073.16 | 20.64 |

With the help of these data, we were able to compute the heat capacities at constant volume, by equation (8) and to transcribe them, for each of the metals, in tables 3–5, together with the coefficients of isothermal compressibility and of thermal-expansion, [11–13] calculated by means of equations (11) and (12).

*Table 3*

**Heat capacities, isothermal compressibilities and thermal-expansion coefficients for molten copper**

| T°K | $\beta_T \times 10^{12}$ ($cm^2 dyne^{-1}$) | | $\alpha \times 10^4$ (°$K^{-1}$) | | $C_v$ (cal/g. atom°) | | $C_p$ (cal/g. atom°) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Calc. | Exptl[15] | Calc. | Exptl[11] | Calc. | Exptl. | Calc. | Exptl[13] |
| 1356.2 | 0.281 | 0.75* | 1.020 | 1.90 | 6.04 | 5.70* | 15.5 | 7.5 |
| 1473.16 | 0.291 | — | 0.918 | — | 5.94 | — | 14.1 | — |
| 157 .16 | 0.337 | — | 0.974 | — | 5.89 | — | 14.4 | — |
| 1673.16 | 0.395 | — | 1.063 | — | 5.85 | — | 15.2 | — |

* Orientative values at 298°K for the solid

*Table 4*

**Heat capacities, isothermal compressibilities and thermal-expansion coefficients for molten mercury**

| T °K | $\beta_T \times 10^{12}$ ($cm^2$ $dyne^{-1}$) | | $\alpha \times 10^4$ (°$K^{-1}$) | | $C_v$ (cal/g. atom °) | | $C_p$ (cal/g. atom °) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Calc. | Exptl.[12] | Calc. | Exptl.[12] | Calc. | Exptl.[12] | Calc. | Exptl.[9] |
| 234.29 | 2.08 | — | 4.19 | — | 5.84 | — | 12.76 | 6.74 |
| 373.16 | 2.63 | 4.1* | 4.22 | 1.82* | 5.66 | 5.69* | 14.72 | 6.58 |
| 473.16 | 3.06 | 4.8** | 4.29 | 1.82** | 5.54 | 5.55** | 15.94 | 6.51 |
| 573.16 | 3.35 | — | 4.38 | — | 5.40 | — | 17.61 | 6.49 |

* Experimental values for 323°K
** Experimental values for 423°K

---

[11] O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1331 (1950).

[12] O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.*, **17**, 668 (1949).

[13] O. KUBASCHEWSCHI and E. L. EVANS, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press Ltd, London, New York, Los Angeles, 1958, p. 315.

[14] A. MURPHY, "Non-ferrous foundry metallurgy", Pergamon Press, London, 1954, p. 6.

[15] G. N. LEWIS and M. RANDALL revised by K. S. PITZER, "Thermodynamics", McGraw-Hill Book Comp., New York, Toronto, London, 1961, p. 63.

*Table 5*

**Heat capacities, isothermal compressibilities and thermal-expansion coefficients for molten lead**

| T °K | $\beta_T \times 10^{12}$ (cm$^2$ dyne$^{-1}$) | | $\alpha \times 10^4$ (°K$^{-1}$) | | $C_v$(cal/g.atom°) | | $C_p$ (cal/g.atom °) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Calc. | Exptl.[11] | Calc. | Exptl.[11] | Calc. | Exptl.[11] | Calc. | Exptl.[13] |
| 600.6 | 1.15 | 3.5 | 1.74 | 1.2 | 5.96 | 5.6 | 13.32 | 7.31 |
| 773.16 | 1.77 | — | 2.20 | — | 5.92 | — | 15.99 | 7.18 |
| 873.16 | 2.10 | — | 2.41 | — | 5.91 | — | 17.55 | 7.10 |
| 1073.16 | 2.61 | — | 2.65 | — | 5.89 | — | 20.12 | 6.96 |

In the last columns of these tables, the heat capacities at constant pressure are inscribed, as calculated by equation (13).

For mercury and lead the experimental values are determined by ultrasonic measurements in the liquid metals. In copper the experimental values of the heat capacity at constant volume and isothermal compressibility are given as orientative values for the solid at 298°K[15] as values for the liquid metal are not available.

A comparison between the computed values and the available [9,16] experimental results for these quantities lead to the following conclusions :

The significant-structure model, applied to the metals in liquid state give excellent results for the heat capacities at constant volume. The variation of the heat capacities with the temperature is correctly represented, by throwing into relief its lowering with the temperature. As to the other computed quantities, the theory renders a true direction of their variation with the temperature : the thermal coefficients of the thermal expansion are positive and their values are larger than those of the thermal coefficients of the specific heats. These results show that we are right to consider that, for the category of liquids under study, the formulation of the function of the Eyring model, as a function of temperature, is correct. The validity of these statements is still larger : the significant-structure theory gave also excellent results for quantities expressed, in

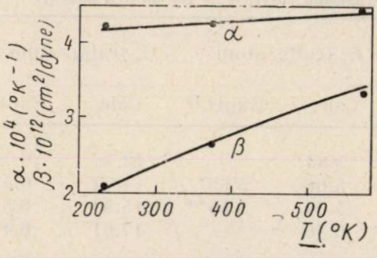


Fig. 1. — Compressibilities and thermal-expansion coefficients for mercury.

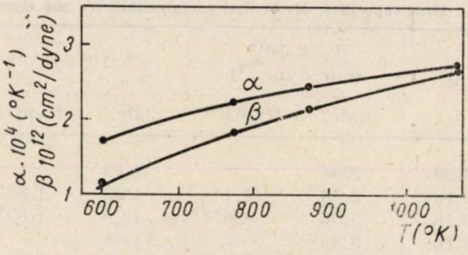


Fig. 2. — Compressibilities and thermal-expansion coefficients for molten lead.

---

[16] J. LUMSDEN "Thermodynamics of alloys", London, 1952, p. 79.

regard to the variation of the partition function with the temperature, in the case of melted salts (free energies, melting entropies, heat capacities at constant volume, etc. [8,17]

The quantities whose computation implies the variation of the partition function with their volume ($\alpha$, $\beta_T$, $C_p$, etc.) do not lead any more to such a good agreement with the experimental data. If we consider this quantity category of the metals under study, a differentiation is to be remarked of the thermal-expansion coefficient, concerning the agreement with the measured quantities : for copper and lead the agreement is satisfactory while for mercury the computed value is two times greater than the experimental one. The adiabatic compressibility coefficient increases as temperature increases ; this behaviour is in good agreement with the experimental data for mercury but as magnitude the values do not agree with the experimental ones.

The heat capacities at constant pressure are inherently affected by the errors in magnitudes used to define $\alpha$ and $\beta_T$.

For the higher values taken by $C_p$ (compared with the experimental data) the satisfactory agreement of computed and experimental $\alpha$ and the poor agreement of computed and experimental $\beta_T$ are responsible. Let us remark that, for liquid metals, the thermal-expansion coefficient computed on the basis of the significant-structure theory agrees better with the experimental one than in the case of the melted salts.[2]

The partition function, as postulated by the significant-structure theory is stated on intuitive bases ; therefore, a criticism or a justification is easily made a priori. Nevertheless, the results given in this paper, as well as in our previous papers [2,17] corroborate the above considerations as to the limited validity of the theory : these results are quite good in case of the heat capacities at constant volume and of all thermodynamic quantities, implying the variation of the partition function with the temperature, but do not satisfy the experimental requirements for $\alpha$, $\beta_T$, $C_p$ and for other thermodynamic quantities deducible from the variation of the partition function with the volume.

[17] R. Vîlcu and C. Misdolea, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3414 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1133–1140 (1968)

# REDOXREAKTIONEN DER KOMPLEXEN OXALATE EINIGER DREIWERTIGER ÜBERGANGSMETALLE. III

## EINFLUSS DER SUBSTITUTION DURCH AMMONIAK IM TRIOXALATOCOBALTAT (III)

Z. SIMON

vom Chemischen Forschungszentrum. Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Eingegangen am 19. Dezember 1967*

Es wird der Einfluß der Substitution der Oxalationen im Trioxalatocobaltat(III) durch Ammoniak, auf die Redoxreaktion besprochen und die Anregungsenergien der ersten optischen Übergänge, in den erhaltenen Komplexionen, werden berechnet. Es werden einige einfache Resultate der ,,angular overlap''-Methode benützt. Ein Vergleich mit experimentellen Angaben zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Anregungsenergien, sowie daß für die Redoxreaktivität (sowohl für die thermische als auch für die photochemische Reaktion) die Energie der niedrigsten unbesetzten 3d-Orbitale des $Co^{3+}$-Ions maßgebend ist.

### 1. EINFÜHRUNG

In den zwei vorhergehenden Mitteilungen [1,2] wurden die Eigenschaften der Energieniveaus besprochen, welche die thermische und photochemische Redoxreaktion der komplexen Oxalate bestimmen, sowie auch die Mechanismen, durch welche die Substitution in der Ligandensphäre einen Einfluß auf diese Reaktionen ausüben kann. Diese wären :

1) Die Position des tiefsten d-Orbitals, welches ein Elektron akzeptieren kann.

2) Die Spaltung der $^1T_1 - ^3T_2$-Quasientartung im Trioxalatocobaltat(III) könnte die radiationslose Entaktivierung des $^1T_1$-Zustandes erschweren und somit könnte durch Substitution auch die erste dd-Bande photochemisch aktiv werden.[2]

3) Die Dissoziationsenergie eines $C_2O_4^{2-}$-Anions (wahrscheinlich von einem einzigen Koordinationspunkt [2]) in den verschiedenen angeregten Zuständen. Je kleiner die Energie dieser ,,ionischen'' Dissoziation sein würde, desto leichter könnte ein Übergang auf die Redox-Dissoziationskurve (also die Redoxreaktion [1]) stattfinden.

In der vorliegenden Mitteilung wird der Fall des Trioxalatocobaltat (III)-Ions besprochen wenn 1 oder $2\,C_2O_4^{2-}$-Liganden durch 2 oder 4 $NH_3$

---

[1] I. G. Murgulescu, T. Oncescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 737 (1967).

[2] I. G. Murgulescu, I. Oncescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 755 (1967).

Liganden substituiert werden. Es wurde $NH_3$ (oder en*), mit demselben Δ-Spaltungsparameter) gewählt, weil dieser Ligand einen bedeutend größeren Δ-Spaltungsparameter für die d-Orbitale besitzt als das $C_2O_4^{2-}$-Anion. Ein Vergleich mit geeigneten experimentellen Angaben könnte zeigen, welcher der drei oben angegebenen Mechanismen für den Einfluß der Substitution ausschlaggebend ist. Die photochemische Trägheit in der ersten dd-Bande des $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$-Ions könnte auch durch eine hohe Aktivierungsenergie für den radiationslosen Übergang von der ionischen auf die Redox-Dissoziationskurve verursacht werden.

Hier werden folgende Komplexe besprochen : *)

I — Trioxalatocobaltat(III) : $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
II — *trans*-Dioxalatoammincobaltat(III) : $[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]^-$
III — *cis*-Dioxalatoammincobaltat(III) : $[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]^-$ oder $[Co(C_2O_4)_2en]^-$
IV — *cis*-Oxalatodiamminkobalt(III) : $[Co(NH_3)_4C_2O_4]^+$ oder $[Co\,en_2C_2O_4]^+$
V — Hexamminkobalt(III) : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Die Energien der d-Orbitale und diejenige der angeregten Zustände dieser Komplexe müssen berechnet werden. Für die Energien der d-Orbitale benützen wir eine Variante der Methode der Molekularorbitale, die sogenannte „angular overlap"-Methode,[3] zur Berechnung der Elektronenabstoßung in den verschiedenen angeregten Zuständen einige Ergebnisse, welche in Griffiths Buch[4] angegeben sind. Für die Berechnung der „ionischen Dissoziationsenergien" in den angeregten Zuständen nehmen wir an, daß sich das $C_2O_4^{2-}$-Ion zuerst von einem einzigen Koordinationspunkt ablöst, was weniger Energie als die Abspaltung von beiden Koordinationspunkten in Anspruch nimmt. Wir werden aber annehmen, daß während der „ionischen" Dissoziation die Besetzung der d-Orbitale unverändert bleibt, was im Gegensatz steht zur Annahme von Schäffer,[5] wonach der aktivierte Komplex für diese Dissoziation derselbe ist für den elektronischen Grundzustand und für die angeregten Zustände.

## 2. DIE ENERGIEN DER d-ORBITALE

Die Wechselwirkung mit den Liganden verursacht, gemäß der „angular overlap"-Methode, folgende Verschiebungen der Energieniveaus der d-Orbitale [6] :

$$\begin{aligned}
d_{z^2} &\equiv \theta : \Delta\varepsilon_\theta = \tfrac{1}{4}(e_\sigma^a + e_\sigma^b + e_\sigma^c + e_\sigma^d) + (e_\sigma^e + e_\sigma^f)\\
d_{x^2-y^2} &\equiv \varepsilon : \Delta\varepsilon_\varepsilon = \tfrac{3}{4}(e_\sigma^a + e_\sigma^b + e_\sigma^c + e_\sigma^d)\\
d_{xy} &\equiv \zeta : \Delta\varepsilon_\zeta = e_\pi^a + e_\pi^b + e_\pi^e + e_\pi^d \qquad (1)\\
d_{xz} &\equiv \eta : \Delta\varepsilon_\eta = e_\pi^b + e_\pi^d + e_\pi^e + e_\pi^b\\
d_{yz} &\equiv \xi : \Delta\varepsilon_\xi = e_\pi^a + e_\pi^c + e_\pi^e + e_\pi^f
\end{aligned}$$

---

*) en bedeutet hie r Äthylendiamin.

[3] C. K. Jörgensen, R. Pappalardo und H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1142 (1963).

[4] J. S. Griffith, „The Theory of Transition Metal Ions", University Press, Cambridge, 1961, Kap. 11.

[5] H. L. Schläffer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2201 (1965).

[6] C. Lepădatu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1175 (1966).

Hier sind $e_\sigma^a$, $e_\sigma^b$, ... die Verschiebungen, welche durch die $\sigma$-Wechselwirkung mit den Liganden a, b,... verursacht werden, $e_\pi^a$, $e_\pi^b$,..., die durch die $\pi$-Wechselwirkung mit den Liganden a, b,... verursachten Verschiebungen. Die Position der Liganden ist aus Abbildung 1 ersichtlich.

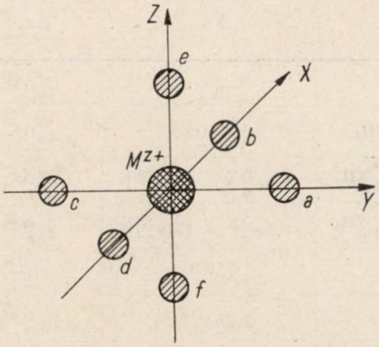


Abb. 1

Der Zusammenhang zwischen diesen Verschiebungen und dem Spaltungsparameter ist (für $MX_6$)

$$\Delta_x = 3e_\sigma^x - 4e_\pi^x \qquad (2)$$

Der Parameter $\Delta$ kann dem Mittelwert der ersten zwei Übergänge im Elektronenspektrum gleichgesetzt werden; demzufolge (Spektraldaten nach Griffith [4]) erhalten wir $\Delta_{OX} = 20{,}15$ kK, $\Delta_{NH_3} \cong \Delta_{en} = 25{,}25$ kK. Die Liganden $NH_3$ und en haben keine $\pi$-Orbitale ($e_\pi^{NH_3} = 0$), so daß $e_\sigma^{NH_3} = 8{,}42$ kK ist. Für das Oxalation welches durch Sauerstoff mit dem Metall verbunden ist, nehmen wir an, daß $e_\sigma^{OX} = e_\sigma^{H_2O}$ ist. Die Valenzwinkel im $H_2O$-Molekül weisen auf eine $sp^3$-Hybridisierung hin; die Metall-Sauerstoff $\sigma$-Bindung verursacht darum nur eine kleine Überlappung der anderen unbeteiligten $sp^3$-Orbitale (des Sauerstoffs aus $H_2O$) mit den $\zeta$-, $\eta$- und $\xi$-Orbitalen (des $Co^{3+}$). Aus diesen Gründen wird $e_\pi^{H_2O} = 0$ angenommen, was mit $\Delta_{H_2O} = 20{,}75$ kK, zu $e_\sigma^{OX} = 6{,}92$ kK, $e_\pi^{OX} = 0{,}15$ kK führt. Mit diesen Werten für $e_\sigma^{NH_3}$, $e_\sigma^{OX}$, $e_\pi^{NH_3}$ und $e_\pi^{OX}$ wurden die Verschiebungen für Energieniveaus der d-Orbitale aus Tabelle 1 berechnet. Die sich zwischen Klammern befindenden Buchstaben nach der römischen Zahl, zeigen die Koordinationspunkte an, in welchen sich $NH_3$-Liganden befinden. Die gesternten römischen Zahlen zeigen die pentakoordinierten Komplexe an, die aus den hexakoordinierten Komplexen durch Dissoziation einer Oxalathälfte von den durch Buchstaben gekennzeichneten Koordinationspunkten entstehen. Für die pentakoordinierten Komplexe wurde angenommen, daß $e_\sigma^i$ und $e_\pi^i$, für den Koordinationspunkt, von welchem die Oxalat-Hälfte abdissoziert ist, gleich Null sind.

*Tabelle 1*

**Verschiebungen für Energieniveaus der d-Orbitale**

| Komplex | $\Delta\varepsilon_\theta$ | $\Delta\varepsilon_\varepsilon$ | $\Delta\varepsilon_\zeta$ | $\Delta\varepsilon_\eta$ | $\Delta\varepsilon_\xi$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | $3e_\sigma^{OX}$ | $3e_\sigma^{OX}$ | $4e_\pi^{OX}$ | $4e_\pi^{OX}$ | $4e_\pi^{OX}$ |
| II(ef) | $e_\sigma^{OX} + 2e_\sigma^{NH_3}$ | $3e_\sigma^{OX}$ | $4e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ |
| III(ab) | $2{,}5e_\sigma^{OX} + 0{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $1{,}5e_\sigma^{OX} + 1{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ |
| IV(cdef) | $0{,}5e_\sigma^{OX} + 2{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $1{,}5e_\sigma^{OX} + 1{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $e_\pi^{OX}$ | $e_\pi^{OX}$ |
| V | $3e_\sigma^{NH_3}$ | $3e_\sigma^{NH_3}$ | 0 | 0 | 0 |
| I*(a) | $2{,}75e_\sigma^{OX}$ | $2{,}25e_\sigma^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ | $4e_\pi^{OX}$ |
| II*(a) | $0{,}75e_\sigma^{OX} + 2e_\sigma^{NH_3}$ | $2{,}25e_\sigma^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $e_\pi^{OX}$ |
| III*(e) | $1{,}5e_\sigma^{OX} + 0{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $1{,}5e_\sigma^{OX} + 1{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ |
| III*(c) | $2{,}25e_\sigma^{OX} + 0{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $0{,}75e_\sigma^{OX} + 1{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $e_\pi^{OX}$ | $3e_\pi^{OX}$ | $2e_\pi^{OX}$ |
| IV*(d) | $0{,}25e_\sigma^{OX} + 2{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $0{,}75e_\sigma^{OX} + 1{,}5e_\sigma^{NH_3}$ | $e_\pi^{OX}$ | $e_\pi^{OX}$ | 0 |

## 3. DIE ENERGIE DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE

Die benützte Rechenmethode ist die gleiche wie im letzten Abschnitt der zweiten Mitteilung.[2] Für die oktaedrischen Komplexe $Co^{3+}X_6$ (die Oxalate haben eine angenäherte Symmetrie und wir zählen sie zu den oktaedrischen Komplexen) werden, wenn nach Griffith[4] $C = 4B$ angenommen wird, folgende Energien für die angeregten elektronischen Zustände erhalten :

$$\begin{aligned} E(^1T_2) &= \Delta + 8B \\ E(^1T_1) = E(^3T_2) &= \Delta - 8B \qquad (3) \\ E(^3T_1) &= \Delta - 16B \end{aligned}$$

Den besten Einklang mit den experimentellen Angaben erhält man für $[Co\,(C_2O_4)_3]^{3-}$ mit $B_{OX} = 0{,}456$ kK, für $[Co\,(NH_3)_6]^{3+}$ mit $B_{NH_3} = 0{,}531$ kK.

Die *trans*-Disubstitution spaltet die $T_1$-Zustände in $A_2 + E$-Zustände, $T_2$ in $B_2 + E$. Die *cis*-Disubstitution und die *cis*-Tetrasubstitution spalten die $T_1$- und $T_2$-Zustände in $A_2 + B_1 + B_2$, indem die $B_1$- und $B_2$-Zustände in der von uns benützten Näherung entartet bleiben. Diese Spaltungen wurden aus Tabellen von Mulliken[7] entnommen. Der Einfluß der Substitution auf die Energie der elektronischen Zustände wird durch die Verschiebung der Energien der drei d-Orbitale (der $T_1$- und $T_2$-Zustände) in Betracht gezogen.

---

[7] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 43, 279 (1933).

Die Energien dieser Zustände sind (Grundzustand als Null angenommen):

$$\begin{aligned}
E_1'(^1T_1, {}^3T_1) &= \varepsilon(\varepsilon) - \varepsilon(\zeta) + \begin{pmatrix} -8 \\ -16 \end{pmatrix} N_\zeta^2 N_\varepsilon^2 B_{at} \\
E_1''(^1T_1, {}^3T_1) &= \frac{3}{4}\Big[\varepsilon(\theta) - \varepsilon(\eta)\Big] + \frac{1}{4}\Big[\varepsilon(\varepsilon) - \varepsilon(\eta)\Big] + \\
&\quad + \begin{pmatrix} -8 \\ -16 \end{pmatrix}\left(\frac{3}{4} N_\eta^2 N_\theta^2 + \frac{1}{4} N_\eta^2 N_\varepsilon^2\right) B_{at} \\
E_1'''(^1T_1, {}^3T_1) &= \frac{3}{4}\Big[\varepsilon(\theta) - \varepsilon(\xi)\Big] + \frac{1}{4}\Big[\varepsilon(\varepsilon) - \varepsilon(\xi)\Big] + \\
&\quad + \begin{pmatrix} -8 \\ -16 \end{pmatrix}\left(\frac{3}{4} N_\xi^2 N_\theta^2 + \frac{1}{4} N_\xi^2 N_\varepsilon^2\right) B_{at} \\
E_2'(^1T_2, {}^3T_2) &= \varepsilon(\theta) - \varepsilon(\zeta) + \begin{pmatrix} +8 \\ -8 \end{pmatrix} N_\zeta^2 N_\theta^2 B_{at} \\
E_2''(^1T_2, {}^3T_2) &= \frac{1}{4}\Big[\varepsilon(\theta) - \varepsilon(\eta)\Big] + \frac{3}{4}\Big[\varepsilon(\varepsilon) - \varepsilon(\eta)\Big] + \\
&\quad + \begin{pmatrix} +8 \\ -8 \end{pmatrix}\left(\frac{1}{4} N_\eta^2 N_\theta^2 + \frac{3}{4} N_\eta^2 N_\varepsilon^2\right) B_{at} \\
E_2'''(^1T_2, {}^3T_2) &= \frac{1}{4}\Big[\varepsilon(\theta) - \varepsilon(\xi)\Big] + \frac{3}{4}\Big[\varepsilon(\varepsilon) - \varepsilon(\xi)\Big] + \\
&\quad + \begin{pmatrix} +8 \\ -8 \end{pmatrix}\left(\frac{1}{4} N_\xi^2 N_\theta^2 + \frac{3}{4} N_\xi^2 N_\varepsilon^2\right) B_{at}
\end{aligned} \tag{4}$$

Die obere Zahl neben $B_{at}$ gilt für den Singulettzustand, die untere für den Triplettzustand.

Zur Berechnung der B-Parameter (der Elektronenabstoßung) wurde folgendermaßen vorgegangen: Wenn von den B-Integralen für die Elektronenabstoßung nur der auf das Metallkation zentrierte Anteil in Betracht gezogen wird, erhält man [6]:

$$B_{\text{Komplex}} \cong N_\sigma^2 N_\pi^2 B_{at} \tag{5}$$

wo $N_\sigma$ und $N_\pi$ die Koeffizienten des Metallorbitals in den Molekularorbitalen sind, welche $d_\varepsilon$ und $d_\gamma$ entsprechen.

Nach der Störungstheorie ist:

$$N_\sigma^2 \cong 1 - \sum_l c_{l\sigma}^2 \quad , \quad N_\pi^2 \cong 1 - \sum_l c_{l\pi}^2 \quad , \quad c_{l\sigma,\pi} = \frac{W_{l\sigma,\pi}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{l\sigma,\pi}} \tag{6}$$

wo $c_{l\sigma}$ und $c_{l\pi}$ die Koeffizienten des $\sigma$- und $\pi$-Orbitals des l-Liganden in den Molekularorbitalen sind, $\varepsilon_{l\sigma}$ und $\varepsilon_{l\pi}$ die Energien der Ligandenorbitale, $\varepsilon_d$ — die Energie der Metallorbitale. Die Verschiebungen der d-Orbitale sind gemäß der Störungen im $MX_6$-Komplex in erster und zweiter Näherung :

$$\Delta\varepsilon_d = \sum_l \frac{W^2_{l\sigma,\pi}}{\varepsilon_d - \varepsilon_{l\sigma,\pi}} = \sum_l S_{dl}\, e^l_{\sigma,\pi} \tag{7}$$

Die zweite Gleichung (7) ist eine allgemeinere Schreibung der Gleichungen (1) ; $S_{dl}$ ist ein numerischer Koeffizient. Für einen $MX_{6-n}Y_n$-Komplex wird nach den Gleichungen (5) und (6), der B-Parameter zwischen $B_X$ und $B_Y$ liegen, aber die Gleichung (7) zeigt, daß, obwohl ein gewisser Parallelismus zwischen $B_X$ und $e^X$ besteht, keine Proportionalität zwischen den zwei Parametern existiert. Darum wird für den B-Parameter einfach ein Mittelwert zwischen $B_X$ und $B_Y$ angenommen ; dabei werden für jeden Zustand nach den Gleichungen (5), (4) und (1) die Anteile von $B_{NH_3}$ und $B_{OX}$ in B (für den bestimmten Zustand) ermittelt. Dazu wurden der $N_\sigma^2 N_\pi^2$-Koeffizient der Gleichung (5) für $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ mit Hilfe der $B_{at}$-Werte nach Griffith [4] und den Werten $B_{OX}$ und $B_{NH_3}$ nach Annahme der vorliegenden Arbeit berechnet. Für die substituierten Komplexe wurden folgende Werte angenommen

$$\begin{array}{lcll}
\textit{trans}\text{-}[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]^- & : & N_\theta^2 = 0{,}494, & N_\varepsilon^2 = 0{,}519 \\
 & & N_\zeta^2 = 0{,}800, & N_\eta^2 = N_\xi^2 = 0{,}900 \\
\textit{cis}\text{-}[Co(C_2C_4)_2\,(NH_3)_2]^- & : & N_\theta^2 = 0{,}513, & N_\varepsilon^2 = 0{,}500 \\
 & & N_\zeta^2 = 0{,}900, & N_\eta^2 = N_\xi^2 = 0{,}850 \\
\textit{cis}\text{-}[Co(C_2O_4)\,(NH_3)_4]^+ & : & N_\theta^2 = 0{,}489, & N_\varepsilon^2 = 0{,}500 \\
 & & N_\zeta^2 = 0{,}900, & N_\eta^2 = N_\xi^2 = 0{,}950
\end{array} \tag{8}$$

In Tabelle 2 sind die Energien der elektronischen Zustände in den Komplexen I—V wiedergegeben. Nach dem Energiewert der (quasi) entarteten Zustände steht die Zahl (2). Die Energiewerte sind in Kilokaiser (kK)-Einheiten angegeben. Die berechneten Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ der beiden ersten Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren, sowie die Differenz $\Delta_{ST}$ zwischen dem tiefsten angeregten Singulettzustand und dem nächsten Triplettzustand sind ebenfalls in Tabelle 2 zu finden.

Der Beitrag der Energie des Ligandenfeldes zur (ionischen) Dissoziationsenergie in den angeregten Zuständen, im Verhältnis zur Dissoziation im Grundzustand wurde aus den Orbitalenergien der elektronischen Zustände, so wie sie aus den Ausdrücken (4) für die Energie hervorgehen, berechnet. Dazu wurden die Verschiebungen der Energien der d-Orbitale aus Tabelle 1 verwendet. Die so berechneten Entstabilisierungsenergien ($\delta$) (Tabelle 3) sind von der Spinmultiplizität des Zustandes unabhängig. Wo es mehrere Möglichkeiten für die Dissoziation gibt, wurden nur Angaben über die Dissoziation mit der kleinsten Energie angeführt und die Position mit einem kleinen Buchstaben bezeichnet.

*Tabelle 2*

**Energieniveaus bei $[Co(C_2O_4)_{3-n}(NH_3)_{2n}]^{2n-3}$ Komplexen (in kK)**

| Komplex | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| $E(^1T_2)$ | (23,79) | 26,64<br>24,51(2) | 25,75(2)<br>25,27 | 28.08<br>27,39(2) | (29,50) |
| $E(^1T_1)$ | (16,51) | 16,52<br>16,50(2) | 18,75<br>17,71(2) | 19,87(2)<br>18,75 | (21,00) |
| $E(^3T_2)$ | 16,51 | 19,68<br>16,41(2) | 18,23(2)<br>17,15 | 20,34<br>19,07(2) | 21,00 |
| $E(^3T_1)$ | 12,87 | 12,88<br>12,54 (2) | 14,79<br>13,89(2) | 15,76(2)<br>14,79 | 16,75 |
| $\lambda_2(m\mu)$ | (420) | 372<br>408 | 388<br>396 | 356<br>366 | 349 |
| $\lambda_1(m\mu)$ | (605) | 605 | 534<br>564 | 504<br>534 | 476 |
| $\Delta_{ST}\left(\frac{kcal}{mol}\right)$ | 0,00 | 0,26 | 1,60 | 0,91 | 0,00 |

*Tabelle 3*

**Entstabilisierungsenergien (δ)**

| Komplex | | I*(a) | II*(a) | III*(e) | III*(c) | IV* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\delta(T_1)$ | 1 | $-0{,}75e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | $-0{,}75e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | 0 | $-0{,}75e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | $-0{,}75e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ |
| | 2 | | $-0{,}37e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}75e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}37e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}37e_\sigma^{OX}$ |
| $\delta(T_2)$ | 1 | $-0{,}56e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}25e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | $-e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}25e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | $-0{,}25e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ |
| | 2 | | $-0{,}56e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}25e_\sigma^{OX}+e_\pi^{OX}$ | $-0{,}56e_\sigma^{OX}$ | $-0{,}56e_\sigma^{OX}$ |

## 4. REAKTIONSFÄHIGKEIT DER SUBSTITUIERTEN KOMPLEXE

Wenn die drei Kriterien aus dem ersten Paragraph dieser Mitteilung in Betracht gezogen werden, ergibt sich folgendes : Nach der Energie der tiefsten d-Orbitale, welche Elektronen annehmen können, muß die Reaktionsfähigkeit der thermischen und photochemischen Redoxumwandlung in der folgenden Reihe abfallen (siehe Tabelle 1 ; $e_\sigma^{NH_3} > e_\sigma^{OX}$)

$$I \approx II > III > IV \tag{9}$$

Das Kriterium der (ionischen) Dissoziationsenergie kann nichts über den Grundzustand aussagen (über die thermische Reaktion), weil die für den Substitutionseinfluß gebrauchten Rechenmethoden Störungen (in erster Näherung) darstellen, und der Gesamteffekt als Summe der Effekte einzelner Liganden dargestellt werden kann. Für die photochemische Reaktion muß der tiefste angeregte Singulettzustand in Betracht gezogen werden (durch radiationslose Übergänge schnell erreicht [8]). Ein Vergleich der Tabellen 2 und 3 ($e_\sigma^{ox} \gg e_\pi^{ox}$) gibt folgende Reihe für das Abfallen der photochemischen Reaktionsfähigkeit *)

$$\mathrm{III} \gtrsim \mathrm{I} \approx \mathrm{II} \approx \mathrm{IV} \qquad (10)$$

Alle Komplexe müßten danach ungefähr die gleiche photochemische Reaktionsfähigkeit besitzen ($e_\pi^{ox} = 0{,}15$ kK $<$ kT).

Die Reaktionsfähigkeit eines angeregten Zustandes (hier der tiefste angeregte Singulettzustand) müßte, im allgemeinen desto größer sein, je höher der angeregte Zustand ist. Demzufolge (Tabelle 2) müßte die photochemische Reaktionsfähigkeit in der Reihe *)

$$\mathrm{IV} > \mathrm{III} > \mathrm{II} \approx \mathrm{I} \qquad (11)$$

abfallen.

Wenn, wie in der zweiten Mitteilung [2] vorgeschlagen, die $^1T_1 - ^3T_2$-Quasientartung zur Entaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes führt, müßte nach den $\Delta_{ST}$-Werten aus Tabelle 2 die photochemische Reaktionsfähigkeit nach *)

$$\mathrm{III} \approx \mathrm{IV} > \mathrm{II} > \mathrm{I} \qquad (12)$$

abfallen. Obwohl für III, $\Delta_{ST}$ bedeutend größer als für IV ist, ist bei IV der tiefste angeregte Singulettzustand um ungefähr 1 kcal/mol tiefer (nicht höher, wie bei III) als der Triplettzustand, was den radiationslosen Übergang erschweren würde.

Was die substituierten Komplexe betrifft, gibt es experimentelle Angaben [9] nur für $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]^+$. Dieser Komplex ist thermisch stabil (keine Zersetzung bei stundenlangem Kochen der wäßrigen Lösung) und zersetzt sich nicht bei Belichtung im Sichtbaren ($\lambda$ 546 m$\mu$). Auch bei Belichtung mit dem Licht der Quecksilberlinie bei 360 m$\mu$ findet nur Hydrolyse mit $Co(OH)_3$-Bildung statt. Ein Vergleich mit $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ deutet darauf, daß die Energie des Akzeptor-d-Orbitals sowohl für die thermische als auch für die photochemische Redoxreaktion maßgebend ist. Die photochemische Trägheit des Kobaltitrioxalats bei Belichtung in der ersten Absorptionsbande ist wahrscheinlich nicht der $^1T_1 - ^3T_2$-Quasientartung zuzuschreiben.

Die Positionen der beiden ersten Absorptionsmaxima des $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]^+$-Ions, $\lambda = 510$ m$\mu$ und $\lambda = 360$ m$\mu$,[9] stehen mit den berechneten Werten in gutem Einklang.

Der Verfasser dankt Frau Dr. T. Oncescu für die freundliche Überlassung unveröffentlichter Versuchsangaben.

---

*) für die $^1T_1$-Zustände.

[8] M. Kasha, „Ultraviolet Radiation Effects in Molecular Photochemistry", John Wiley and Sons, New York, 1960, S. 72.

[9] T. Oncescu, Persönliche Mitteilung.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1141 – 1145 (1968)

# CHALEUR DE MÉLANGE DANS LES SYSTÈMES BINAIRES DE SELS FONDUS : NaCl+KCl ; CsCl+NaCl ; CsCl+KCl ET CsCl+RbCl

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA

Centre de Chimie physique de l'Académie, Bucarest, str. Galaţi 31

*Reçu le 20 février 1968*

On a déterminé la chaleur de mélange des systèmes binaires de sels fondus à 860°, à l'aide d'un calorimètre isopéribolique de platine pour les températures élevées. Dans le présent travail sont données les valeurs obtenues pour les systèmes : NaCl + KCl, CsCl + NaCl, CsCl + KCl et CsCl + RbCl.

Les sels fondus, considérés en tant que milieux complètement ioniques, présentent, du point de vue théorique et pratique, une grande importance, ce qui ressort aussi du nombre considérable de travaux parus les 15 dernières années.

Les études entreprises tout récemment en vue d'expliquer la nature de la liaison chimique, par conséquent de la structure des sels fondus, se sont arrêtées sur la méthode de la calorimétrie à des températures élevées. Ces mesures calorimétriques concernant la chaleur de mélange peuvent fournir des données quant aux interactions ioniques et à leur influence sur cette grandeur. Des valeurs expérimentales de la chaleur de mélange pour les systèmes binaires de sels fondus déterminées directement ont été obtenues par Kleppa et ses collaborateurs, [1] Murgulescu et ses collaborateurs, [2] Flengas [3] et Markov et ses collaborateurs. [4] En général, ces mesures ont été effectuées à une seule température, et au cas où les mesures on été effectuées à diverses températures, on a enregistré une variation assez réduite de la chaleur de mélange. De l'étude systématique des mélanges binaires de sels fondus on a déduit qu'il existe une liaison directe seulement entre la chaleur de mélange et les dimensions des ions qui participent au mélange.

---

[1] O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1937 (1960) ; O. J. Kleppa et L. S. Hersh, *J. Chem. phys.*, **34**, 351 (1961) ; O. J. Kleppa, L. S. Hersh et J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963) ; L. S. Hersh et O. J. Kleppa, *J. Chem Phys.*, **42**, 1309 (1965).

[2] I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964) ; I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan et Cr. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1031 (1966) ; I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, «Thermodynamics», vol. I Ed. A.I.E.A., Vienne, 1966, p. 67 ; D. I. Marchidan et Cr. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 291 (1968).

[3] R. Baboian, D. Laing et S. N. Flengas, *Canad. J. Chem.*, **45**, 383, 813 (1967).

[4] B. F. Markov, S. V. Volkov et R. A. Lazarenco, *Ukrain. khim. Zhur.*, **33**, 221, 1309 (1967).

Les calorimètres utilisés par les auteurs susmentionnés[1-3] sont du type Calvet (de conduction) et sont considérés capables de fournir les données les plus précises à des températures élevées. Malgré cela, Koubaschewski [5] montre que dans les calorimètres de conduction les résultats sont affectés d'une certaine imprécision dû au fait que l'on ne connaît pas séparément la température des soudures chaudes et froides. Nous considérons que cette objection est partiellement justifiée, parce que la plupart de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée est transmise par l'intermédiaire des thermocouples dans un bref intervalle de temps.

Pour corréler les valeurs de la chaleur de mélange avec d'autres données molaires partielles qui se réfèrent aux propriétés structurales des systèmes binaires de sels fondus, Flengas [3] utilise les activités des composants, déterminées par voie cryoscopique. Flengas constate que pour les systèmes AgCl + KCl et AgCl + RbCl on obtient des écarts négatifs à l'idéalité, ainsi que des chaleurs négatives de mélange. On montre également que l'interaction la plus forte, dans le cas du mélange, est la répulsion cation-cation. Des déterminations de Flengas il résulte que les ions d'argent tendent à former des espèces d'ions complexes faibles.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le calorimètre isopéribolique de platine utilisé dans le présent travail a été décrit dans les travaux antérieurs.[2] Les sels ont été d'abord séchés à la température de 125°, dans une étuve, puis fondus dans un four sous un courant d'azote purifié. La provenance et la pureté des sels sont données ci-dessous :

— Chlorure de sodium — *p.a.* E. Merk.
— Chlorure de potassium — *p.a.* Austranal.
— Chlorure de rubidium — *p.a.* Serva.
— Chlorure de cæsium — *p.a.* E. Merk.

Les sels ont été maintenus sous vide sur pentoxyde de phosphore.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Sur la figure 1 est donnée l'allure des courbes représentant la chaleur de mélange des systèmes en rapport avec la concentration des composants, pour la température de 860° et au tableau 1 figurent les données numériques.

*Le système NaCl + KCl* possède des chaleurs de mélange négatives. L'étude du diagramme de fusion du système montre qu'il existe une solution solide continue,[6] ayant un minimum à 658° pour 50% NaCl. Les valeurs que nous avons obtenues à 860° sont assez proches de celles obtenues à 810° par Kleppa[1] et de la seule valeur obtenue par Flengas,[3] à 815°. Au tableau 2 on donne comparativement ces valeurs.

---

[5] O. Koubaschewski et W. A. Dench, Chap. « Calorimetry », p.178, dans « Physicochemical Measurements at High Temperatures ». Ed. J. O'M. Bockris, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1959.

*Le système CsCl +NaCl* possède des chaleurs de mélange négatives. L'étude du diagramme de fusion du système indique la formation d'un eutectique à 493° et 34% NaCl.[7] Les valeurs que nous avons obtenues à 860° sont un peu plus grandes que celles obtenues par Kleppa à 810°. Elles sont indiquées comparativement au tableau 3.

*Le système CsCl + KCl* a des chaleurs de mélange négatives mais avec de petites valeurs. On observe du diagramme de fusion du système la formation d'une solution solide continue, avec un minimum de température à 610° et 30% KCl.[8] La valeur de la chaleur de mélange obtenue par Kleppa à 810° (seulement pour le mélange équimoléculaire) est positive (47 cal/mole).

*Le système CsCl + RbCl* possède des chaleurs de mélange positives. Le diagramme de fusion du système indique la formation d'une solution solide continue.[7-8] La chaleur de mélange que nous avons obtenue a une valeur plus grande que celle obtenue par Kleppa (seulement pour le mélange équimoléculaire) à 810° (+20 cal/mole).

Il s'ensuit que les valeurs des chaleurs de mélange que nous avons déterminées concordent de manière satisfaisante avec celles obtenues par

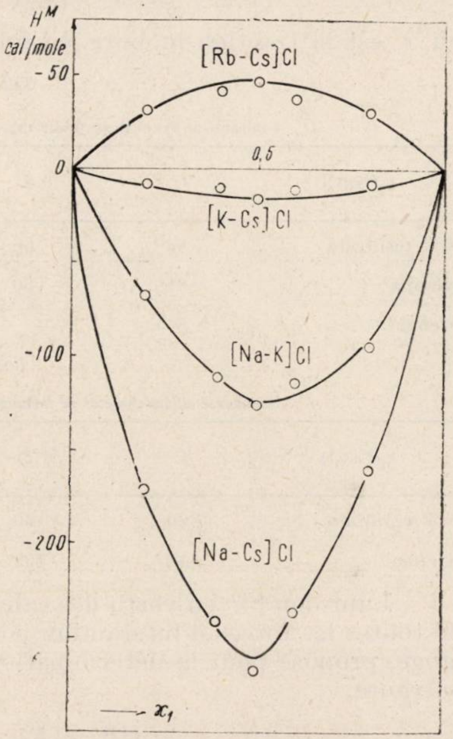


Fig. 1. — Chaleur de mélange des systèmes binaires de sels fondus en fonction de la concentration, à 860°.

*Tableau 1*

**Chaleurs de mélange (cal/mole) des systèmes: NaCl+KCl, CsCl+NaCl, CsCl+KCl et CsCl+RbCl, à 860°**

| SYSTÈME \ $x_1$ | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl + KCl | − 66 | −109 | −126 | −110 | − 90 |
| CsCl+NaCl | −160 | −234 | −273 | −238 | −170 |
| CsCl+KCl | − 6 | − 8 | − 16 | − 9 | − 6 |
| CsCl+RbCl | + 32 | + 37 | + 46 | + 41 | + 34 |

[6] G. A. Bulahova et A. G. Bergman, *Zhur. priklad. Khim.*, **28**, 1266 (1955).
[7] S. Zemczuzny et F. Rambach, *Z. anorg. Chem.*, **65**, 403 (1910).
[8] H. Keitel, *Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläontol.*, Beil. Band, **52**, **A**, 378 (1925).

Kleppa ou Flengas, à la seule différence qu'au système CsCl + KCl les valeurs sont de signe contraire. Pour les systèmes ci-dessus Kleppa a utilisé au calcul des chaleurs de mélange une relation de la forme

$$H^M = x_1 x_2 (a + b x_1 + c x_1 x_2)$$

où $x_1$ est la fraction molaire du sel ayant le cation le plus petit.

*Tableau 2*

**Comparaison des chaleurs de mélange ($H^M$ cal/mole) du système NaCl + KCl**

| $x_1$(NaCl) | °C | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nos résultats | 860 | − 66 | −109 | −126 | −110 | − 90 |
| Kleppa[1] | 810 | − 80 | −124 | −131 | −127 | − 87 |
| Flengas[3] | 815 | — | — | — | −118 | — |

*Tableau 3*

**Comparaison des chaleurs de mélange ($H^M$ cal/mole) du système CsCl + NaCl**

| $x_1$(CsCl) | °C | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nos résultats | 860 | −160 | −234 | −273 | −238 | −170 |
| Kleppa[1] | 810 | −152 | −233 | −245 | −237 | −161 |

Lumsden [9,10] en vertu des calculs qu'il a effectués, où il tient compte de toutes les forces d'interaction pouvant intervenir entre les ions du mélange, propose pour la détermination de la chaleur de mélange la relation suivante

$$H^M = [K_L + K_P] \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2}$$

où $K_L$ et $K_P$ sont constantes. Les constantes sont indiquées pour divers mélanges de sels fondus à anion commun dans le travail de Lumsden.[9] Les valeurs des chaleurs de mélange obtenues pour les systèmes ci-dessus à l'aide de cette relation sont indiquées au tableau 4 (pour le mélange équimoléculaire où $x_1 x_2 / x_1 + x_2 = 0{,}25$).

Dans un travail récent, Sternberg,[11] en considérant la modification des rayons ioniques due au mélange, manifestée par les forces d'intéraction entre les ions (énergie coulombienne, de polarisation, de répulsion et les forces de London), développe une relation de la forme

$$H^M = (B_{\text{pol.}} + B_{\text{coul.}} + B_{\text{rép.}} + B_L)\, x_1 x_2$$

où $B_{\text{pol.}}$ = le potentiel d'interaction de polarisation ;
$B_{\text{coul.}}$ = le potentiel d'interaction coulombienne ;
$B_{\text{rép.}}$ = le potentiel d'interaction des forces de répulsion ;
$B_L$ = le potentiel des forces de London.

---

[9] J. Lumsden, *Discuss. Faraday Soc.*, **32**, 138 (1961).

[10] J. Lumsden, «Thermodynamics of Molten Salt Mixtures». Academic Press, Londres, 1966.

[11] S. Sternberg et C. Herdlicka, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 13 (1968).

*Tableau 4*

**Comparaison des valeurs des chaleurs de mélange ($H^M$cal/mole) pour le mélange équimoléculaire ($x_1 = x_2 = 0,5$)**

|  | NaCl + KCl | CsCl + NaCl | CsCl + KCl | CsCl + RbCl |
|---|---|---|---|---|
| Nos résultats | −126 | −273 | − 16 | + 46 |
| Kleppa[1] | −131 | −245 | + 47 | + 20 |
| Flengas[3] | −118($x_1 = 0,6$) | — | — | — |
| Lumsden[9] | −200 | −425 | − 25 | 0 |
| Sternberg[11] | −141 | −288 | − 21 | − 15 |

Les valeurs de ces potentiels d'interaction pour divers systèmes de sels fondus sont indiquées au travail de Sternberg.[11]

Les valeurs des chaleurs de mélange obtenues par Sternberg pour le mélange équimoléculaire dans les systèmes que nous avons étudiés expérimentalement figurent également au tableau 4 d'où il résulte une concordance satisfaisante entre les données obtenues par voie théoriques et celles expérimentales. La différence apparaît considérable dans le cas du système CsCl + RbCl. La valeur négative ou positive de la chaleur de mélange dépend de la prédominance de l'énergie de polarisation des ions ou de la contribution ionique de ces derniers.

Il résulte des valeurs expérimentales obtenues jusqu'ici que, par mélange, la plus forte interaction ionique est la force de répulsion entre les cations.

## CONCLUSIONS

On donne au tableau 1 les chaleurs de mélange déterminées pour les quatre systèmes et au tableau 4 une comparaison avec d'autres données de la littérature, déterminées expérimentalement ou théoriquement.

Il résulte une bonne concordance dans le cas des systèmes NaCl + KCl et CsCl + NaCl. En ce qui concerne les autres deux systèmes, CsCl + KCl et CsCl + RbCl, la différence enregistrée est plus importante, probablement aussi à cause des interactions entre les ions, qui sont plus fortes.

Les auteurs remercient le professeur I. G. Murgulescu pour l'aide permanente accordée pendant l'élaboration de ce travail. De même on remercie Carel Volcovici pour sa contribution à la partie expérimentale.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1147–1152 (1968)

# DIE PHYSIKALISCH-CHEMISCHE CHARAKTERISTIK DER OBERFLÄCHE EINES KATALYSATORS UND DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT DER FETTE

J. SIECHOWSKI, J. ŚLIWIOK und Z. KWAPNIEWSKI

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Katowice (Polen), ul. Szkolna, 9

*Eingegangen am 21. November 1967*

Es wurde der Einfluß der Größe der spezifischen Oberfläche des Trägers für das System $Al_2O_3$-$CrO_3$ auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Sojaöls festgestellt. Es wurde dabei festgestellt, daß auch die Art, wie sich $CrO_3$ auf der Trägeroberfläche ausschichtet, einen Einfluß auf die Kinetik des Oxydationsprozesses hat. Die Ergebnisse erlauben anzunehmen, daß die Systeme geringer spezifischer Oberflächen und schwächerer Konzentration an $CrO_3$ den Prozeß besser katalysieren.

## EINLEITUNG

In der heterogenen Katalyse ist die Oberfläche eines Katalysators diejenige Stelle, an der die Reaktionen verlaufen. Deshalb ist es sehr wichtig, möglichst alle physikalisch-chemischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche kennenzulernen. Das wesentliche Element, das die Aktivität eines festen Stoffes bestimmt, ist die Oberflächengröße eines festen Katalysators. Dabei fehlt es nicht an Untersuchungen, die die Oberflächengröße eines Katalysators mit der katalytischen Aktivität verbunden hatten.[1] Andere Untersuchungen bewiesen aber, daß nicht immer eine direkte Proportionalität zwischen der Oberflächengröße und der katalytischen Aktivität besteht, woraus man schließen kann, daß nicht immer die ganze Oberfläche katalytisch aktiv ist.[2] Die Untersuchungen von Balandin[3] haben auch bewiesen, daß in Hinsicht auf die katalytischen Eigenschaften eines festen Katalysators eine zu große oder zu kleine Oberflächenentwicklung nicht immer für den katalytischen Prozeß günstig ist. In allen Fällen aber ist die Katalysatoroberfläche einer der wesentlichsten Faktoren der katalytischen Reaktion.

---

[1] G. Rienäcker, *Katalyse, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der DDR*, Sonderheft, **1959**, S. 79.

[2] E. B. Maxted, *J. Chem. Soc.* (*London*), **127**, 73 (1925).

[3] A. A. Balandin, *Adv. Catalysis*, **10**, 96 (1958).

## EXPERIMENTELLES

Das System $Al_2O_3-CrO_3$ erhält man aufgrund einer Imprägnierung entsprechender Abarten von $Al_2O_3$ aus den Wasserlösungen von $CrO_3$ verschiedener Konzentration. Dieses Präparat wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und 5 Std. lang bei 60° getrocknet .[4] Die Chromkonzentration in den Präparaten wurde anhand der Bunsen-Methode ermittelt.[5] Die Oberflächengröße erhaltener Präparate wurde mittels der Methode B.E.T. bestimmt.[6] Die Peroxidzahl der Fettproben (Sojaöl) wurde derart bestimmt, daß aus der Fettprobe (40 g) mit Katalysatorgehalt (40 mg) 1 g Fett entnommen wurde. Man gab ein Gemisch von Eisessig und Chloroform (3 :2) und eine wäßr. Lösung von KJ hinzu. Das abgelöste Jod wurde mit wäßr. Lösung von $Na_2S_2O_3$ (0,002 n) titriert. Die prozentuale Zusammensetzung der Fettsäuren wurde papierchromatographisch bestimmt. [7] Das Oxydationsverfahren wurde bei 30° durchgeführt.

## DISKUSSION

Infolge der Imprägnierung findet eine Kapillarverstopfung statt, die zu einer Verminderung der spezifischen Oberfläche des Systems führt (Diagramm Abb. 1). Auf diese Weise ändert sich die katalytisch aktive Oberfläche. Im Falle der Trägers $\theta$-$Al_2O_3$ und dessen Chromgehalts bis 1,5%, führt das Kalzinieren praktisch nicht zur Änderung der spezifischen Oberfläche. Im Falle größerer Chromkonzentrationen verringert sich die spezifische Oberfläche monoton mit dem Chromkonzentrationsanstieg, um bei der Konzentration 8% Cr eine Oberfläche von 30 $m^2/g$ zu erreichen.[8]

Die anderen Trägertypen, die sich durch andere Kapillarstruktur auszeichnen, weisen heftige Änderungen der spezifischen Oberfläche schon bei geringen Chromkonzentrationen auf (es tritt hier bedeutend schnelleres Schließen der Kapillare infolge der Imprägnierung auf). Ein monotoner Fall der spezifischen Oberfläche (2 $m^2/g$) beginnt bei der Abart $\alpha$-$Al_2O_3$ schon über 0,075% Cr und endet bei dem Wert von 0,7 $m^2/g$ für die maximale Chromkonzentration (0,7%). Die Abart $\gamma$-$Al_2O_3$ weist keine so heftigen Änderungen der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration des auf die Oberfläche eingetragenen Chroms auf. Man kann jedoch auch hier bestimmte Chromkonzentrationsbereiche unterscheiden, in denen deutliche Änderungen auftreten : bis 3% Cr sind die Änderungen der spezifischen Oberfläche heftiger als die monotone Verminderung über dieser Konzentration. Für die höchste Chromkonzentration (20% Cr) erreicht die Oberfläche den Wert von 25 $m^2/g$ (bei 0,5% Cr betrug er 160 $m^2/g$).

Die Änderung der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sojaöl in Abhängigkeit von der Größe der spezifischen Oberfläche zeigt das Diagramm Abb. 2. Es zeigt sich, daß die Resultate der Oxydationsgeschwindigkeit für verschiedene Größen der spezifischen Oberfläche verschiedenartig sind und nicht unbedingt mit der absoluten Größe dieser Fläche in Zusammenhang stehen müssen. Die spezifische Aktivität ist im Falle der kleinsten spezifischen Oberfläche ($\alpha$-$Al_2O_3$) am größten. Dies bedeutet, daß dieselbe Oberflächeneinheit des Systems $\alpha$-$Al_2O_3$-$CrO_3$ eine durchschnittlich 22mal größere Wirkung im Vergleich zu $\theta$-$Al_2O_3$·$CrO_3$ und eine 5,5-malige Wirkung als das System $\gamma$-$Al_2O_3$-$CrO_3$ hervorruft. Um aus den Betrachtungen den Chromkonzentrationsfaktor auszuscheiden, wurde die spezifische Aktivität auf eine Einzelmenge der Chromionen bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf das Diagramm Abb. 3 eingetragen. Auch in diesem Falle ist die Oxydationsgeschwindigkeit für die Abart $\alpha$-$Al_2O_3$ am größten.

---

[4] J. Sliwiok und J. Siechowski, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, (im Druck).

[5] G. Jander, K. F. Jahr, ,,Massenanalyse'', 8. Aufl., Berlin, 1959.

[6] S. Brunauer, ,,The Adsorption of Gases and Vapors'', Princeton, 1945.

[7] Z. Kwapniewski, J. Sliwiok und J. Zaremba, *Zeszyty Nauk., Sekcja Chemii*, **6**, 7(1965).

[8] J. Deren, J. Haber und J. Siechowski, Proc. IIIrd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, S. 993.

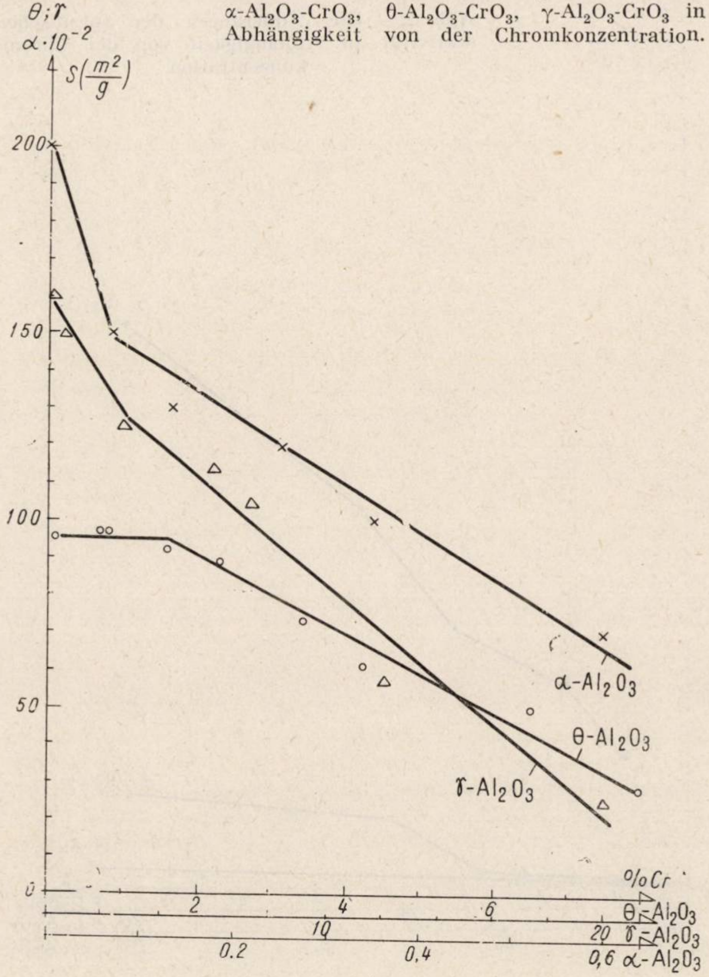


Abb. 1. — Oberflächenänderungen der Abarten $\alpha$-$Al_2O_3$-$CrO_3$, $\theta$-$Al_2O_3$-$CrO_3$, $\gamma$-$Al_2O_3$-$CrO_3$ in Abhängigkeit von der Chromkonzentration.

Eine gewisse Bedeutung für die Oxydationskinetik hat auch hier die Art, wie sich $CrO_3$ auf der Oberfläche des Trägers ansetzt. Die Abart $\theta$-$Al_2O_3$ weist über 1,8% Cr einen fast konstanten Aktivitätswert, der von der Konzentration von $Cr_2O_3$ unabhängig ist. Der Konzentrationsanstieg von $CrO_3$ bewirkt das Schließen der Kapillare, und das Anwachsen von $CrO_3$ erfolgt jetzt mehrschichtig, so daß die Anzahl katalytisch aktiver Ione an der Oberfläche des Trägers praktisch einen ständigen Wert darstellt.

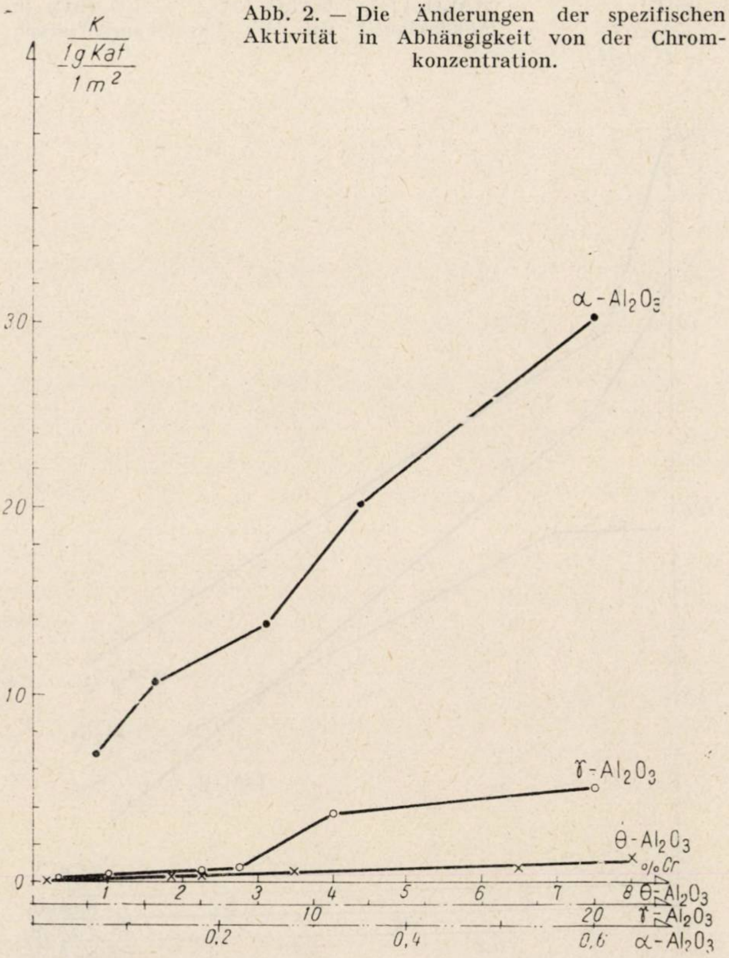


Abb. 2. — Die Änderungen der spezifischen Aktivität in Abhängigkeit von der Chromkonzentration.

Im Falle der Abart $\alpha$-$Al_2O_3$ erlaubt der ständige Anstieg der spezifischen Aktivität (Diagramm Abb. 2) anzunehmen, daß die Anzahl der katalytisch aktiven Stellen bedeutend größer als bei den übrigen Abarten ist, wovon die Größenreihe der spezifischen Aktivität im Vergleich mit den Abarten $\theta$-$Al_2O_3$ und $\gamma$-$Al_2O_3$ zeugt. Die Geschwindigkeit des erörterten Prozesses ist für $\alpha$-$Al_2O_3$ ca. 40mal größer als die analoge Geschwindigkeit für die Abart $\theta$-$Al_2O_3$.

Die Abart $\gamma$-$Al_2O_3$ zeichnet sich durch die größte spezifische Oberfläche des Trägers und die höchsten angewandten Konzentrationen des

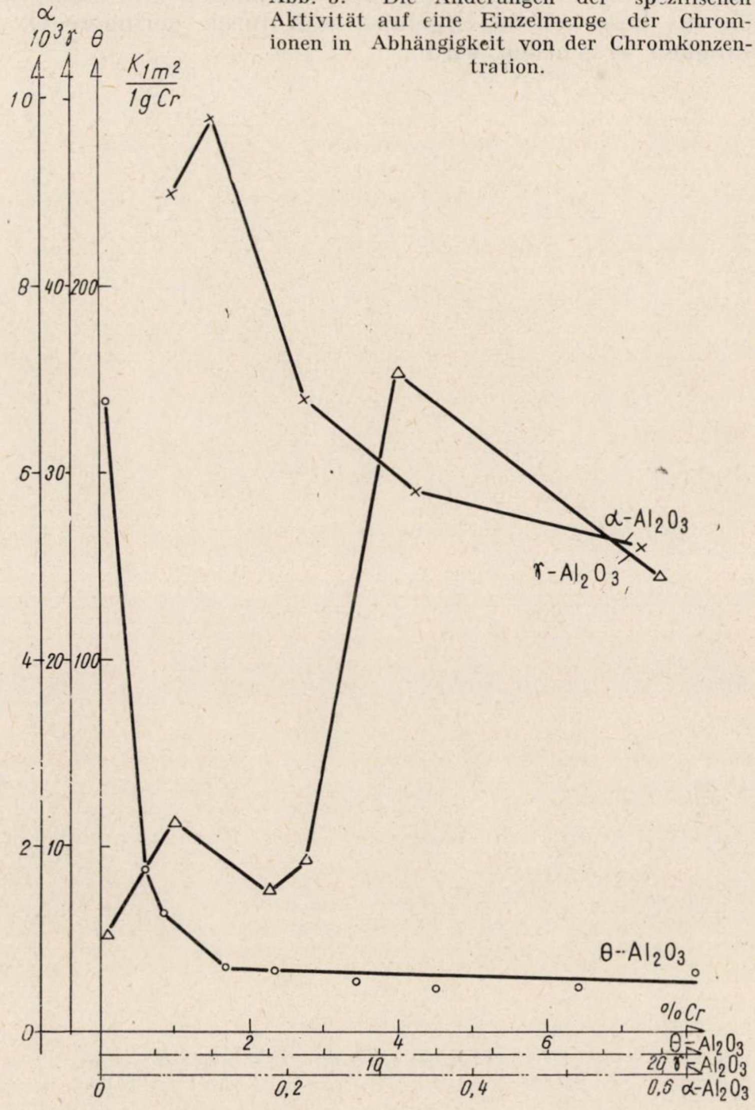


Abb. 3. — Die Änderungen der spezifischen Aktivität auf eine Einzelmenge der Chromionen in Abhängigkeit von der Chromkonzentration.

$CrO_3$ aus. Bei dieser Abart bemerkt man keine ausdrückliche Tendenz der Wertverminderung von spezifischer Aktivität. Die große spezifische Oberfläche des Trägers ermöglicht, daß sich $CrO_3$ auf großer Oberfläche ansetzt, was das Schließen der Poren und somit eine Verminderung der spezifischen Oberfläche bewirkt. $CrO_3$ setzt sich einschichtig auf der freien Oberfläche an, was den Anstieg der katalytisch aktiven Stellen hervorruft und dies ist mit gewaltigem Anwachsen der besprochenen Größe verbunden (Diagramm Abb. 3). Bei der höchsten angewandten Konzentration (20% Cr) werden sich die Schichten des $CrO_3$ vermehren und somit verringert sich auch das besprochene Ergebnis, was durch geringere Oxydationsgeschwindigkeit ersichtlich wird.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1153–1160 (1968)

# REMOTE EFFECTS. II

## SUBSTITUENT EFFECTS IN EPOXIDATION OF STEROIDIC C-4,5 DOUBLE BOND [1]

N. BODOR and O. MANTSCH

Chemical-Pharmaceutical Research Institute,
Cluj, str. Karl Marx, 93–97

*Received May 5, 1967*

A kinetic study effected for the epoxidation catalysed by alkali hydroxides of the steroidic C-4,5 double bond of the C-17 substituted $\Delta^4$-3-oxo-steroids demonstrates that the C-17 substituents affect the reaction center by a field effect.

It was reported for the first time in 1960,[2] that the C-17 polar substituents can affect the epoxidation of the steroidic C-4,5 double bond. These very summary data show that the $\alpha:\beta$-epoxide ratio depends on the kind of C-17 substituents. Evidently, these are not steric effects (conformational transmission), because the same $\alpha:\beta$-ratio was obtained with several very different substituents, such as : 17 $\beta$-H and 17$\beta$-$C_8H_{17}$ (0 :100), or with C-17 $\beta$-OH (27 :73), C-17 $\alpha$-OH (30 :70), C-17 $\beta$-$COCH_3$ (26 :74), a.s.o. Consequently, we have presumed a polar mechanism of these effects, however in this case a difference in the epoxidation rates of the different C-17 substituted $\Delta^4$-3-oxo-steroids might be obtained (like in the previously studied reaction[1]). Therefore, we carried out a kinetic study of the epoxidation in alkaline solution ($H_2O_2$/NaOH) in series :

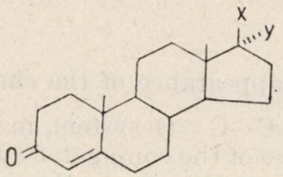


Fig. 1. — General formula of the substances used

$X = H, OH, OCOCH_3, OCOCH_2CH_3, ONO_2, COCH_3, = 0$
$Y = H, CH_3, OH, OCOCH_3$

The reaction between hydrogen peroxide (in alkaline media) and unsaturated ketones was first studied by Weitz and Scheffer.[3] The mechanism of this reaction was elucidated by Bunton and Minkoff, [4] who have established that the rate determining step involves an attack by the $HO_2^-$

---

[1] N. Bodor, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, (1968).

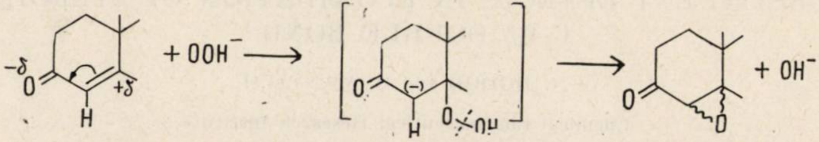
[2] H. B. Henbest, N. Nicholls, W. R. Jacuson, R. A. L. Wilson, N. C. Crosseley, M. B. Meyers and R. S. Mc Elhinney, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1366.

[3] E. Weitz and A. Scheffer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 2327 (1921).

[4] C. A. Bunton and G. J. Minkoff, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 665.

ion, on the β-carbon atom, but no evidence was found which should indicate the attack of this ion on the carbonyl carbon atom. Thus in our case the reaction follows the mechanism :

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons HOO^- + H_2O$$



For concentrations of hydrogen peroxide greater than that of the hydroxyl ion, the concentration of the hydroperoxide ion is sensibly constant, therefore the rate-determining step follows a pseudo-first order kinetics. However, in order to compare the rate constants obtained for different C-17 substituted $\Delta^4$-3-oxo-compounds, it was necessary to calculate the real, second order rate constants. For this purpose the initial concentration of hydroperoxide ion (which remains constant during the reaction, using a 11 : 1 $H_2O_2/NaOH$ molar ratio) must be known. This ion concentration was calculated according to the given[4] equilibrum constant of the $H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons HOO^- + H_2O$ equilibria. This constant has a great value[4] (K = 600) and thus :

$$\frac{[HOO^-]}{[OH^-]} = 600 \cdot \frac{[H_2O_2]}{[H_2O]}$$

Using a 30 % hydrogen peroxide solution, the $H_2O_2/H_2O$ ratio is 0.165 (including the $H_2O$ from NaOH solution), and thus in equilibria :

$$\underset{(x)}{[HOO^-]} = 100 \cdot \underset{(a-x)}{[OH^-]}$$

Let "a" be the initial concentration of the hydroxyl ion and let "x" be the concentration of the hydroperoxide ion. Thus :

$$x = 0.99.a$$

Our kinetic study was based on the disappearance of the characteristic extinction in UV spectra of the $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ system, in consequence of the attack of hydroperoxide ion (cease of the conjugated system). This attack being the rate determining step, no changes in the reaction rate can be caused by a later stabilization of the epoxide ring in α or β position.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Evidently, the substituents attached to C-17, which contain oxygen atom (s), increase the epoxidation rate of the C-4,5 double bond, according to the above mechanism. However, the effects observed in the present

*Table 1*

**Results of kinetic measurements**

| No | No of comp. in text | Substituents | | k × 10$^3$ 1/mole.s | Δk $^{a)}$ % | T °C | ΔH$^{++}$ kcal/mole | ΔS$^{++}$ e.u. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | – X(C –17β) | – Y(C– 17α) | | | | | |
| 1 | I. | H | H | 5.23 | 2.1 | 20.0 | | |
| 2 | II. | OH | H | 3.18 | 1.1 | 10.0 | 12.5 | –28.0 |
| 3 | | | | 5.12 | 1.2 | 15.0 | | |
| 4 | | | | 6.89 | 0.9 | 20.0 | | |
| 5 | | | | 10.80 | 1.3 | 25.0 | | |
| 6 | III. | OCOCH$_2^{b)}$ | H | 7.00 | 1.2 | 20.0 | | |
| 7 | IV. | OCOCH$_2$CH$_3^{b)}$ | H | 6.86 | 0.9 | 20.0 | | |
| 8 | V. | ONO$_2$ | H | 8.77 | 0.2 | 20.0 | | |
| 9 | VI. | COCH$_3$ | H | 3.81 | 1.8 | 10.0 | 12.3 | –28.1 |
| 10 | | | | 5.68 | 0.8 | 15.0 | | |
| 11 | | | | 7.91 | 1.0 | 20.0 | | |
| 12 | | | | 11.80 | 1.9 | 25.0 | | |
| 13 | VII. | =O | | 6.61 | 0.7 | 20.0 | | |
| 14 | VIII. | OH | CH$_3$ | 6.78 | 1.4 | 20.0 | | |
| 15 | IX. | COCH$_3$ | OH | 6.81 | 1.0 | 20.0 | | |
| 16 | X. | COCH$_3$ | OCOCH$_3$ | 8.26 | 0.5 | 20.0 | | |
| 17 | XI$^{c)}$. | COCH$_3$ | OCOCH$_3$ | 3.36 | 1.2 | 15.0 | 11.5 | –31.9 |
| 18 | | | | 4.60 | 1.8 | 20.0 | | |
| 19 | | | | 6.76 | 1.1 | 25.0 | | |

a) Square medium error

b) See note 2

c) 6-α-methyl.

study are greater than those which might be expected according to the classical theory of inductive effect (successive polarization of intervening σ-bonds).

Similarly to the effects observed in the previous work,[1] the 20-oxo group (progesterone (VI)) affects more strongly the reaction center than does the 17-oxo group in Δ$^4$-androsten-3,17-dione (VII). This result is in contradiction with the classical theory of inductive effects. At the same time, the COCH$_3$ group (VI) has a stronger effect than that of -OH group (II), which result is to be expected according to the field-constants [5] and inductive constants [6] of these groups ; a similar phenomenon was observed also in the previously studied reaction.[1] On the other hand, practically no changes in the reaction rate were observed by the acetylation of the C-17 β-OH group (III) and neither by the extension of the esteric aliphatic chain (see propionate (IV)), which indicates the absence of any steric hindrance of the reaction by these distant substituents. This presumption is supported also by the reaction rate of the 17-α-methyl-testosterone(VIII).

[5] M. J. S. Dewar and P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3548 (1962).

[6] a. R. W. Taft Jr., in "Steric Effects in Organic Chemistry" edited by M. S. Newman, John Wiley and Sons, New York, 1956 ; b. O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 65 (1966).

However, a considerable increase in the reaction rate was observed by the transformation of the OH-group in its nitric ester (V), evidently owing to the already established [1] effect of this strongly electron-withdrawing grouping.

The single apparent exception is the case of 17-α-hydroxy-progesterone (IX), where an essential diminution in the reaction rate (compared to the progesterone (VI)) can be observed. This fact can be explained by the existence of an intramolecular H-bond (already presumed from the IR spectral data [7]), which disappears by the acetylation of the 17-α-hydroxy group (X), a significant increase in the reaction rate being thus observed.

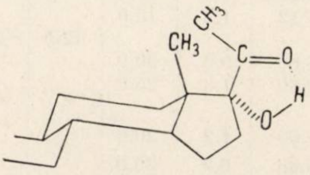


Fig. 2. — The intramolecular H-bond in the 17-α-hydroxy-progesterone.

Introducing now a bulky substituent in the immediate neighbourhood of the reaction center (see 6-α-methyl-17-α-acetoxy-progesterone (XI)), the reaction rate is significantly diminished, due to the steric hindrance of the reaction, which causes also the increase in the activation entropy (31.9. e.u.) in comparison with the corresponding values of the testosterone and progesterone (~ 28. O e.u.). On the other hand, the low decrease in the activation enthalpy (11.5 kcal/mole as against 12.3 –12.5 kcal/mole obtained for the above reference compounds), can be explained by the increased polar effect due to the C-17-substituent pair ($-COCH_3 + -OCCCH_3$).

A satisfactory explanation of the effects observed in the present study may be obtained only by presuming that the polar substituent-substrate bond influences the reaction center across the space. This assumption is supported by the evaluation of the reaction constants $\rho_F$ and $\rho_I$. For this purpose, the experimental rate constants were correlated with the corresponding substituent constants (for the $-ONO_2$ and $=O$ groups were determined in the previous paper,[1] while in the case of 17-α-acetoxy-progesterone (X) the sum of the corresponding individual constants given for $-COCH_3$ and $-OCOCH_3$ groups was used).

The $\sigma_{5-17}$ values were calculated using the given fall-off factors,[1] in the following manner :

$$\sigma_I(_{5-17}) = \sigma_I \cdot 0.0816 \qquad (\varepsilon_{5-17} = 0.0816)$$

$$\sigma_F(_{5-17}) = F/4.8 \qquad (r_{5-17} = 4.8 \text{ benzene bond length})$$

The corresponding values are given in table 2.

---

[7] R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling and K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2820 (1952).

*Table 2*

**Comparison of the inductive and field effects**

| No | — X (substituent C-17 β) a) | $\sigma_{5-17}$ |  | log k |
|---|---|---|---|---|
|  |  | $\sigma_I$ | $\sigma_F$ |  |
| 1 | H | 0.000 | 0.000 | −2.281 |
| 2 | OH | 0.0252 | 0.045 | −2.168 |
| 3 | $COCH_3$ | 0.0278 | 0.135 | −2.109 |
| 4 | $OCOCH_3$ | 0.0357 | 0.141 | −2.155 |
| 5 | $ONO_2$ | 0.0334 | 0.200 | −2.057 |
| 6 | = O | 0.0261 | 0.106 | −2.180 |
| 7 | $COCH_3$ b)<br>$OCOCH_3$ | 0.0635 | 0.276 | −2.083 |

a) Y = H
b) C-17 disubstituted

In order to check the applicability of the Taft equation, the correlation coefficients "r"[8] were calculated in both cases. The normal $\rho_F$ value (+0.954) and satisfactory correlation coefficient (r = 0.920) obtained using the field constants, as against the corresponding unsatisfactory value ($\rho_I$ = 4.99 ± 1.5; r = 0.852) obtained with the $\sigma_I$-values, support the assumption concerning the presence of the field effects in the reaction studied.

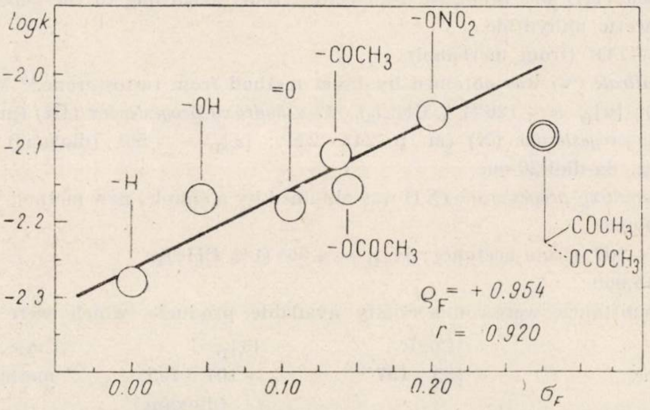


Fig. 3. — Taft plot (using the field constants $\sigma_F$) for epoxidation of the C-17-substituted $\Delta^4$-3-oxo-steroids

It is necessary to specify that the ρ-values were calculated without the data of the 17-α-acetoxy-progesterone, because including these values too, the correlation coefficient decreases to 0.882, which fact implies that the common effect of the two C-17 substituents cannot be considered as a simple sum of the individual values, evidently owing to their mutual influences.

---

[8] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

## CONCLUSIONS

It is obvious that the empirical treatment of the remote effects used in our studies (parts I and II of this series) must be supplemented because the effects measured are low (the errors are great) and a series of the possible influences (such as the solvatation) were not taken into account. Yet, the problem deserves particular attention, because it seems necessary to elucidate how the polar substituents affect the remote reaction center and for this purpose only the conformationnally rigid molecules (systems) are suitable.

## EXPERIMENTAL

### *Substances used*

*$\Delta^4$-androsten-3-one* (I) was prepared from $\Delta^5$-androsten-3β-ol-17-one, by Huang Minlon's reduction, followed by an Oppenauer oxidation, according to the literature data.[9]

M.p. 104—106°; $\varepsilon_{241} = 15{,}600$; Gravimetrical determination with dinitrophenylhydrazine: 100.5%.

*Testosterone acetate* (III) was prepared from testosterone, according to the general method, in pyridine with acetic anhydride.

M.p. 140—141° (from methanol).

*Testosterone-17-nitrate* (V) was obtained by direct method from testosterone.[10] M. p. 105—106° (from methanol); $[\alpha]_D = +126°$(1% $CHCl_3$). *17-α-hydroxy-progesterone* (IX) (m. p. 214—216°) and *17-α-acetoxy-progesterone* (X) (m. p. 243—244°; $[\alpha]_D = +56°$ (dioxane) were prepared from pregnan-3α, 6α-diol-20-one.

*6-α-methyl-17-α-acetoxy-progesterone* (XI) was obtained by a simple, new method,[11] from pregnan—3α, 6α-diol-20-one.

M.p. 205—207° (from acetone); $[\alpha]_D = +56°$ (1% $CHCl_3$).

$\varepsilon_{max} = 15{,}900$;

The remainder substances were commercially available products, which were recrystallized:

| | M.p.°C | $[\alpha]_D$ | Cryst. from : |
|---|---|---|---|
| (II) Testosterone | 155—157 | +101—105° (dioxane) | methanol |
| (IV) Testosterone propionate | 120— 22 | +88°(dioxane) | methanol |
| (VI) Progesterone | 129—131 | +179°(dioxane) | ethyl acet. |
| (VII) Androstendione | 172—174 | +192° ($CHCl_3$) | dil. acetone |
| (VIII) Methyltestosterone | 164—166 | +82°(EtOH) | ethyl. acet. |

### *Kinetic measurements*

*Procedure*: 0.5g of $\Delta^4$-3-oxo-compound was dissolved in 90 ml methanol and 3 ml of 30% perhydrol was added. After thermostating, 1 ml of 10% sodium hydroxide solution was added under stirring. From time to time, samples (2 ml) were taken out which were diluted

---

[9] a. M. Fetizon and M. Golfier, Symp. Phytochem. Proc. Meeting, Univ. Hong-Kong, 1961, 139 (Pub. 1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 14739 (1964);

b. C. W. Shoppe and G. Krueger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3641.

[10] Roussel-Uclaf, French. Pat. 2478/May 19, 1964; *Chem. Abstr.*, **61**, 8367 (1964).

[11] O. Mantsch, N. Bodor and A. Beceanu, Rom. Pat., 50744/Dec. 27, 1965.

with methanol 50 ml; 1 ml of this solution was completed to 50 ml with methanol. The extinction of this solution was determined (at the maximum of the $\Delta^4$-3-oxo-system): 240–250 nm, dependent on the substance, and evaluated in concentration values, at 9–10 intervals.
Initial concentrations :

$[A]_0 = [\Delta^4\text{-3-oxo-compound}] \sim 0.015$ mole /1

$[B]_0 = [NaOH] = 0.0285$ mole/1

$[C]_0 = [H_2O_2] = 0.313$ mole/1

$[D]_0 = [OOH^-] = 0.99\ [B]_0 = \text{constant value} = 0.0283$ mole/1

According to the mechanism supported, the pseudo-first order rate constants were calculated using the expression : $k' = 1/t.\ \ln([A]_0/[A])$ and the obtained small square medium errors (<2%) support this calculation. The second order rate constants were calculated in the following manner : $k = k'/[D]_0$. The values of the activation enthalpy and entropy were determined graphically (fig. 4) on the basis of Polányi-Eyring-Evans equation : $k = (KT/h).\ \exp(-\Delta H^{++}/RT).\ \exp(\Delta S^{++}/R)$.

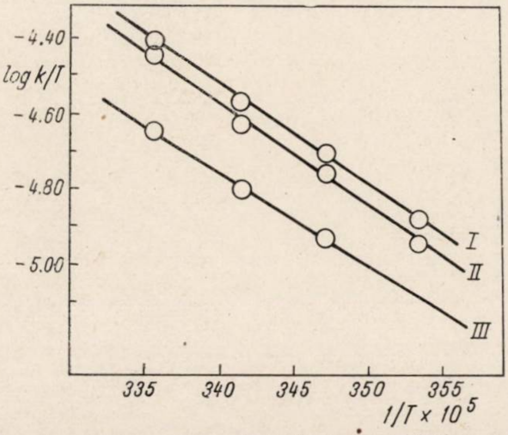


Fig. 4. — Temperature plot of the epoxidation rate constants.
I. Progesterone : II. Testosterone : III. 6-α-methyl-17-α-acetoxy-progesterone

*Notes*

1. On account of possible corrections, the extinctions of several 4,5-oxido-derivatives (of testosterone, progesterone, androstendione, testosterone nitrate, a.s.o.) were determined at $\lambda = 240-255$ nm, and practically no extinctions have been observed.

2. In the alkaline media used, the testosterone esters (III) and (IV) cannot be hydrolysed. This statement is confirmed by the following *supplementary kinetic measurements* :

The alkaline hydrolysis rate of the testosterone acetate was measured in methanol. Contentrations used : (Testosterone-acetate) = 0.025 mole/1 ; (KOH) = 0.050 mole/1. From time eo time samples (10 ml) from the reaction mixture were titrated with 0.1 N hydrochloric acid

*Results* : at 20.0°, 30.0°, 39.6°— practically no hydrolysis can be observed in 2 hours.

at 54.20° a measurable rate was observed :
$k = 1.01 \times 10^{-3}$ 1/mole.sec.

$\Delta k\% = 2.4$

Consequently, no hydrolysis takes place at 20.0° in conditions used for our kinetic study of the epoxidation (the more so as the concentrations used were smaller, and the hydroxyl ions are transformed into hydroperoxyl ions), the obtained results being correct.

*Acknowledgements.* The authors are indebted to Mrs. A. Beceanu who carried out the analyses and the spectrophotometric determinations.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1161–1167 (1968)

# DEVIATIONS FROM THE STOICHIOMETRY AND STRUCTURAL MODIFICATIONS OF SOME ALUMINAE*)

L. LITERAT

Cluj Polytechnic Institute, Department of Chemistry, str. Emil Isac, 15

*Received October 5, 1967*

The changes which occur during the thermic treatment in vacuum are followed as far as the superficial and reticular structure of some aluminae is concerned. In this sense the adsorption and desorption isotherms were traced for $CO_2$, $CH_3OH$ and $C_6H_6$ ; then the specific area and the distribution of the porosity were computed, and the evolution of the reticular organization was roentgenographically examined. The study shows that the samples calcinated in vacuum diminish their specific area, enlarge their pores and become a little more compact (pycnometric). In the same conditions, crystalline samples get reticularly disorganised without showing any deviation from the stoichiometry.

Relatively recent studies [1,2] have shown that through calcination in a high vacuum some samples of alumina, prepared in special conditions, result in some grey or black solids which have a deficit of oxygen in their composition, and which were called non-stoichiometric aluminae [3].

A series of papers was dedicated [4–6] to this deficit of oxygen and to the physical and chemical properties of these aluminae.

The systematic studies effected by F. Juillet's team [1,3] showed that as far as the results of the measurements of specific area are concerned, the values of the samples with an oxygen deficit are approximately 20 sq.m/g higher than the values of the samples which were calcinated within an equal time, at the same temperature in the air. [1,4] Likewise, the return to the stoichiometry is accompanied by reduction in the specific area of the same order of magnitude.

The relationship between the oxygen deficit estimated as to 0.04 gram-atoms for a mole of $Al_2O_3$, and the variation with 20 sq. m/g of the specific area is presented by the authors as well as the reversibility of the process, as a proof that the non-stoichiometry affects the superficial layers of the samples exclusively.

---

*) Paper presented at the 3rd National Chemistry Conference, Timişoara, June 26–30, 1966.

[1] Fr. Juillet, M. Prettre and. S. Teichner, *Compt. rend.*, **248**, 555 (1959).

[2] Fr. Juilet, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1261.

[3] Fr. Juillet, M. Prettre and S. Teichner, *Compt. rend.*, **249**, 1895 (1959).

[4] S. Teichner, Fr. Juillet and B. Arghiropoulos, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1491.

[5] L. Literat, *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **5**, 81 (1962).

[6] L. Literat "Studiu fizico-chimic asupra unor alumine reducătoare nestoechiometrice" (doctoral thesis), 1964, Cluj.

In our previous papers [5,6] we have confirmed the observations of the above mentioned authors, and at the same time we have established that the deviations from the stoichiometric composition are variable (within the 0.02 — 0.06 range) and dependent on the conditions of preparation and thermic treatment. We have also found important modifications of the samples structure during deviation from stoichiometry, this fact indicating an integral participation of the samples and not exclusively that of the surface.

As in the literature there is no study on the eventual relationship between the structure and the chemical composition of these solids, as well as on the evolution of aluminae texture during the calcination in vacuum, we proposed to tackle this aspect in our paper.

In order to elucidate this aspect we examined the evolution of the specific area for the starting aluminae and that of the non-stoichiometric which were obtained ; we estimated then the distribution of their porosity and we completed roentgenographically and pycnometrically the data concerning their compactness and their reticular structure.

## EXPERIMENTAL

a. *Determinations of the specific area and of the porosity.* The estimation of the specific area and the calculation of the pore distribution was effected on the basis of the data concerning the adsorption of the carbon dioxide, of the benzene and methyl alcohol vapours on different alumina samples.

We used different adsorbates as to the molecule magnitude and chemical character, in order to find more intimately the difference between the various samples.

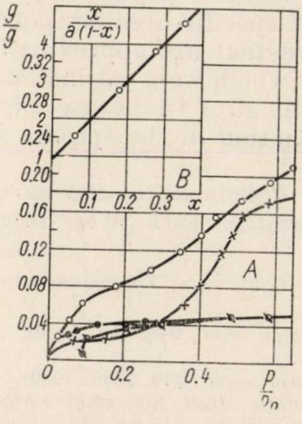


Fig. 1. — Isotherms of desorption (A) and BET (B) on the alumina. ○ — $CH_3OH$ ; x — $C_6H_6$ ; ⦰ — $CO_2$ (adsorption) and ● — $CO_2$ (desorption).

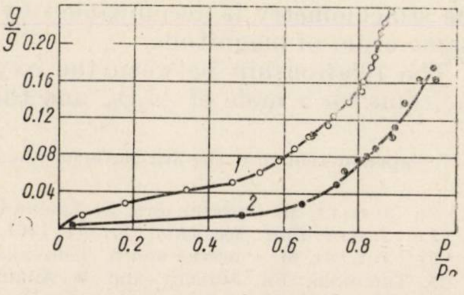


Fig. 2. — Isotherms of desorption on non-stoichiometric alumina. 1 — $CH_3OH$ ; 2 — $C_6H_6$.

For $CO_2$, the adsorption and desorption isotherms were traced at −78°,[7] and the desorption of the absolute $CH_3OH$ and anhydrous $C_6H_6$ was carried out at 25°, according to Niac's [8] kinetic desorption method. The form of the isotherms is illustrated in figures 1 and 2.

The calculation of the specific area was made according to Brunauer, Emmett and Teller (BET), [9], and the values which were obtained are listed in table 1.

*Table 1*

**Values of the specific area (sq. m/g) for alumina and non-stoichiometric alumina**

| Adsorbate | Specific area | |
|---|---|---|
| | alumina | non-stoichiometric alumina |
| $CH_3OH$ | 396 | 146.0 |
| $C_6H_6$ | 210 | 42.8 |
| $CO_2$ | 230 | 75.0 |

The distribution of the porosity was computed from Dubinin's [10] simplified variant

$$\Delta V_n^* = \Delta V_n + \ln \frac{2\Delta V_n}{r_{k_n}} - \ln \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{r_{k_i}}$$

assuming that the radius of the capillary $r_k$ is equal to the pore radius, and neglecting the variation in thickness of the absorbed film $\Delta l$ for each adsorption stage.

The distribution function of the pore volumes depending on the radius $\Delta V/\Delta r = f(r)$ is reproduced in figures 3 and 4.

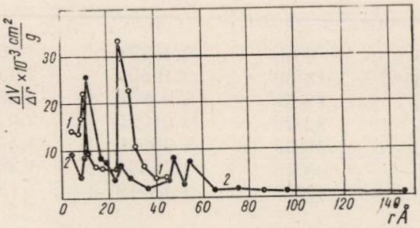


Fig. 3. — Function of distribution $\Delta V/\Delta r = f(r)$ for the two types of aluminae, computed from the desorption isotherms of $CH_3OH$. *1*, alumina ; *2*, non-stoichiometric alumina.

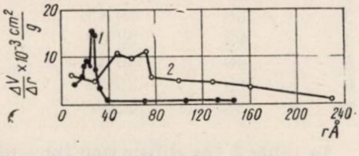


Fig. 4. — Distribution of the porosity computed from the desorption isotherms of $C_6H_6$. *1*, alumina ; *2*, non-stoichiometric alumina.

b. *Roentgenostructural determinations and pycnometric density.* In order to follow the evolution of the aluminae samples structure during the deviation from the stoichiometry we made diagrams of X-ray diffraction, [11] and for specifications on the compactness of the samples pycnometrically determinations on their density, [12] were effected.

---

[7] L. Literat, *Lucr. St., Inst. Politeh. Cluj*, **1**, 189 (1959).

[8] G. Niac, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1958**, 77.

[9] S. Brunauer "Adsorbtsia gazov i parov", Izd. Inostrannoi Literatury, Moscow, 1948, p. 568.

[10] M. M. Dubinin, *Zhur. obschei Khim.*, **30**, 1652 (1956).

The influence of the calcination in vacuum was also observed on tablets of α and γ aluminae, compressed at 8.5 tf/sq. cm.

A Tür 4 equipment, with a Debye-Scherrer camera was utilized, and the reading of the roentgenograms was effected with a Zeiss 2 Schnellphotometer.

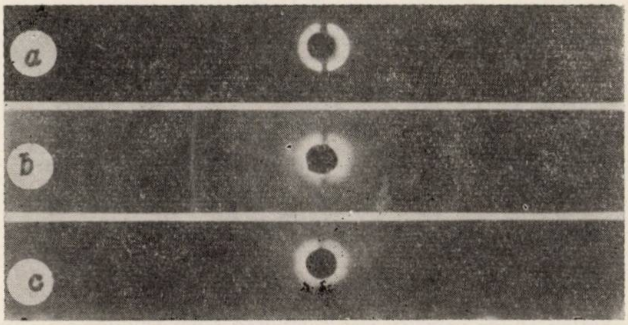


Fig. 5. — Diffraction diagrams of the X-rays (Debye-Scherrer) for : *a*, non-stoichiometric alumina ; *b*, calcinated alumina, in tablets ; *c*, the alumina at the point (b) after calcination for 12 hours in vacuum $10^{-5}$ mm Hg at 550°.

*Table 2*

**Diffraction data of the X-rays for the calcinated alumina sample, compressed at 8.5 tf/sq.cm. Time of exposure : 3 hours copper anticathode (λ Cu Kα = 1. 539 Å)∅ = 0,78 mm.**

| No of the line | Intensity | θ° medium | Correction $-C_b$ | θ° corrected | $\frac{1}{\sin\theta}$ | $\frac{d}{n}=\frac{\lambda}{2}\frac{1}{\sin\theta}$ Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 85 | 9°45′ | 0.39 | 9°06′ | 6.46371 | 4.962 |
| 2 | 84 | 10°75′ | 0,36 | 18°39′ | 3.19501 | 2.454 |
| 3 | 63 | 19°45′ | 0.36 | 19°09′ | 3.07936 | 2.360 |
| 4 | 99 | 23°00 | 0.34 | 22°26′ | 2.61095 | 2.025 |
| 5 | 40 | 30°30′ | 0.30 | 30°00′ | 2.00606 | 1.540 |
| 6 | 100 | 35°50′ | 0.26 | 35°23′ | 1.73696 | 1.335 |
| 7 | 38 | 42°80′ | 0.23 | 42°57′ | 1.48019 | 1.138 |

In table 2 the diffraction lines of the well-organized sample are presented, and figure 5 illustrates the diffraction diagrams for non-stoichiometric alumina (*a*) ; tablets (*b*), and in vacuum calcinated tablets (*c*).

In order to determine the pycnometric density, anhydrous benzene was employed, and the results are given in table 3.

*Table 3*

**Pycnometric density g/cu. cm**

| | |
|---|---|
| Alumina | 2.281 ± 0.005 |
| Non-stoichiometric alumina | 2.472 ± 0.005 |

---

[11] G. Mirkin "Spravochnic po rentgenstructurnomu analizu policristalov" Iz-vo Fiz. Mat. Lit., 1961, Moscow, p. 449—450.

[12] B. A. Bolotov, V. A. Komarov and T. Nizovkina, "Prakticheskaia raboty po organicheskomu catalizu". Iz-vo Leningradscovo Universiteta, 1959, p. 220.

## DISCUSSION OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

The above-mentioned data show that there is a pregnant difference between the amorphous hydrated alumina (the starting point) and the black non-stoichiometric alumina obtained from it.

If for the first alumina the specific area varies between 200 and 400 sq. m/g according to the preparation and the adsorbate used, for the non-stoichiometric alumina the values decrease appreciably (40 —150 sq.m/g).

The well-marked reduction in the specific area denotes a profound modification of the superficial and textural characteristics of the samples. This results from the form of the desorption isotherms itself of the $CH_3OH$ and $C_6H_6$ on the two aluminae. In this way, whilst the $CH_3OH$ desorption follows isotherms of type II according to Brunauer Demming Teller (BDT)[9] classification for both sorts, the $C_6H_6$ desorption on $\overline{Al_2O_3}$ determines isotherms of type III (figures 1 A and 2).

Certainly, in this discussion we must take into account the peculiarity of the adsorbate which was utilized; the form of the isotherm, the value of the specific area and the distribution curve of the pores, depend on the molecule magnitude, on the partial alcoholysis ($CH_3OH$), [13,14] etc.

An evident image is given by the adsorption-desorption isotherms for the carbon dioxide on the alumina, having a classical form of the type II, with a pronounced hysteresis in the range of relative equilibrium pressures below 0.1 (figure 1A).

The hysteresis, placed at low values of the equilibrium pressure, points to the presence of some fine and very fine pores in the studied material. As a matter of fact the distribution curves of the volume of the pores depending on the radius show that the amorphous hydrate alumina exclusively prevailed the micropores of the range between 15 —30 Å, while in the non-stoichiometric alumina the distribution is displaced to the field of the intermediary pores (50 —70 Å). It may be also noticed that for the radii of the pores superior to 100 Å, the distribution function is practically negligible as regards the contribution to the total volume of pores, for both aluminae (figures 3 and 4).

We consider that the double value, up to the triple, of the pores radius with preponderant distribution in the non-stoichiometric aluminae as against that of the starting aluminae, cannot be assigned exclusively to the removal of the oxygen atoms from the surface of the samples, as a result of a calcination in vacuum, and of the deviation from the stoichiometry.

Judging by the ion $O^{2-}$ radius in the case of a hexacoordinate distribution (as in $\alpha$ $Al_2O_3$), of 1.36 Å, [12] and taking into account the distance Al–O in this type of lattice[11] of 1.89 Å, the growth of the radius of the pores

[13] L. Literat *Bul. Şt. Inst. Politeh. Cluj*, **5**, 107 (1962).
[14] S. Kiselev, *Zhur. fiz. Khim.*, **7**, 977 (1952).

by removing an oxygen reticular plan, should be of the order of about 5 Å. Doubling the value for the two opposite walls, the dimension would be of a 10 Å order, but by no means of 30 —40 Å as shown by experimental data.

The explanation of this disagreement could not bring anything else than the supposition that a structural reorganization of the samples by fritting occurs.

As a matter of fact, the electronographic determinations [5,6] and pycnometric density above reproduced (table 3) come to support this idea. The low values but, nevertheless, appreciably different for the density of the samples show, on the one hand, that a compactness during the thermic process took place, and on the other hand, that in both cases we have to do, however, with solids highly reticularly disorganized, as it results from the diffraction diagrams of the X-rays.

The fact that reticularly well-organized $\alpha$, $\gamma$ phases (table 2 and figure 5b), calcinated in high vacuum, get disorganized without deviating from the stoichiometry in work conditions ($10^{-5}$ mm Hg and 550°) proves that the disorganization of the lattice is an indispensable stage in the process of the deviation from the stoichiometry, and this stage can be undoubtedly observed. The fact that the amorphous hydrate alumina, subjected to the same thermic treatment in vacuum, leads to non-stoichiometric black compounds — while the reticularly organized phases do not — is an indication that, besides disorganization, there are also other factors acting in this process. A decisive influence among these has the diffusion of the oxygen.

The fact that for the compact solids the deviation from the stoichiometry is realized with difficulty or cannot be realized in any given conditions, is a consequence of the reduced diffusion velocity of the oxygen or, generally, of the volatile component.

It may be expected, therefore, that the non-stoichiometric compounds can be formed just by those aluminae (generally, solids) which besides a very high specific area — proof of a high structural disorganization — — have such a distribution of pores as to inconvenience the removal by diffusion of the oxygen as little as possible. The fact is illustrated by the above mentioned experimental data.

The increase in the dimension of the pores through calcination in vacuum shows, on the other hand, that in addition to the removal of the oxygen, as a result of a surface redox reaction, the aluminium which was formed is probably diffused in the alumina mass, generating some processes of sintering or other phenomena which could present a special interest in solving the complexity of these structural and compositional changes.

To support the aforesaid, we mention, inter alia, the particularly great stability of the non-stoichiometric reducing aluminae which was observed at the heating in air (450 —600°) in the catalytic processes[13] or at the dissolution in hydrochloric acid, [4,5] all that denoting and advanced dissimulation of the aluminium atoms in alumina phase that generated them.

Finally, the data concerning the distribution of the pores bring a new confirmation to support what we have reported in a series of previous paper [6,13] whereby the change in selectivity which has been observed at the catalytic decomposition of the formic acid on non-stoichiometric aluminae, as against the usual alumina phases, are not due to the change in pore dimensions but rather to the change in composition, by the occurrence of the excedentary metallic aluminium.

## CONCLUSIONS

From the reported experimental data there are some conclusions to be drawn concerning the evolution of the aluminae during the process of the deviation from the stoichiometry, namely :

— The deviation from the stoichiometry of the studied aluminae is accompanied by the sensible modification of all the textural and structural characteristics.

— A decrease in the specific area and a displacement of the distribution of porosity take place from the micropores to the intermediary pores.

— A reticular disorganization takes place for the samples in tablets of the $\alpha$ and $\gamma$ $Al_2O_3$ phases without recording a deviation from the stoichiometry.

— Concomitantly with the reticular disorganization which proves a participation of the whole solid in the structural and compositional transformation, a slight compaction through sintering was found for the non-stoichiometric aluminae.

— It is concluded that, beside the disorganization (topochemical defects), the stage that checks up the deviation from the stoichiometry is the diffusion of the oxygen.

alteration, as against the usual alumina phases, are not due to the change in pore dimensions but rather to the change in composition, or the occurrence of the exceedent metallic aluminium.

## CONCLUSIONS

From the reported experimental data there are some conclusions to be drawn concerning the evolution of the aluminas during the process of the deviation from the stoichiometry, namely:

— The deviation from the stoichiometry of the studied aluminas is accompanied by the sensible modification of all the textural and structural characteristics.

— A decrease in the specific area and a displacement of the distribution of porosity take place from the micropores to the intermediary pores.

— A reticular disorganization takes place for the samples in tablets of the κ and γ $Al_2O_3$ phases without recording a deviation from the stoichiometry.

— Concomitantly with the reticular disorganization which proves a participation of the whole solid in the structural and compositional transformation, a slight compaction through sintering was found for the non stoichiometric aluminas.

— It is concluded that, beside the disorganization ([illegible] defects), the stage that checks up the deviation from the stoichiometry is the diffusion of the oxygen.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1169 – 1175 (1967)

# ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ $Fe^{2+}$ В $Fe^{3+}$ С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ТРЕТ.-БУТИЛА

Б. ТОКЕШ

Лаборатория физической химии, фармацевтический факультет,
Медико-фармацевтический Институт
Тыргу-Муреш, улица Г. Маринеску, 38.

*Получена 31 октября 1967 г.*

Изучалась кинетика реакции между гидроперекисью трет.-бутила и двухвалентными ионами железа, представляющими важную редокс-систему в препаративной и аналитической химии. Анализы проводились на основе измерения каталитического тока трехвалентного железа в присутствии гидроперекиси, в кислой среде, при избытке гидропрекиси для обеспечения условий псевдомономолекулярности. Данные полярографии были обработаны с помощью теории кинетических токов, выработанной Коутецким. Определялась постоянная скорости реакции при различных температурах, а также энергия активации и предэкспоненциальный фактор на основе уравнения Аррениуса. Константа скорости равна:

$$k = 2{,}7\cdot 10^{12}\ \exp\left(-\frac{15\,200}{RT}\right)\ \text{л. моль}^{-1}.\text{сек}^{-1}.$$

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами других авторов, применявших гидроперекись кумола при химических методах определения.

В последнее время интенсивно изучается реакция гидроперекисей с ионами металлов переменной валентности, в особенности с ионами железа. Эти редокс-системы, как вообще системы органических перекисей и ионов транзиционных металлов, представляют собою богатые источники свободных радикалов, что находит применение в синтезировании целого ряда интересных соединений.[1]

Важным моментом в практическом применении (для препаративных и аналитических целей) этих реакций является скорость реакции перекиси с ионами металла. Исследование систем гидроперекись-ионы металлов переменной валентности с этой точки зрения до сих пор производилось лишь изредка, в первую очередь, тех систем, которые содержали гидроперекись кумола [2-6] или, реже, гидроперекись трет.-бутила. [7, 8]

---

[1] Л. С. Богуславская, *Успехи химии*, **34**, 1199 (1965).

Для исследования кинетики реакции между гидроперекисью трет.-бутила, как самого типичного представителя гидроперекисей, и ионами $Fe^{2+}$ мы решили воспользоваться полярографическим методом. Имея в виду, что ионы трехвалентного железа, при определенных значениях pH и состава фона, восстанавливаются при более положительных потенциалах ртутного электрода, нежели гидроперекись трет.-бутила, в случае когда все остальные условия благоприятные, возникает возможность изучения кинетики реакции между гидроперекисью и $Fe^{2+}$ на основании каталитического тока иона металла. Основные этапы комплексного процесса деполяризации являются следующие:

$$Fe^{3+} \xrightarrow{e} Fe^{2+} \qquad \text{(I)}$$

$$Fe^{2+} + (CH_3)_3C{-}OOH \xrightarrow{k} Fe^{3+} + (CH_3)_3CO\cdot + OH^- \qquad \text{(II)}$$

Свободный радикал $(CH_3)_3CO\cdot$, в свою очередь, вызывает цепную реакцию, течение и комплексность которой зависят от состава системы.

Как видно по схеме, перемещение ионов $Fe^{3+}$ к поверхности электрода обеспечивается не только диффузией, а и реацией (II), которая протекает в непосредственной близости от электрода (в реакционном слое) и характеризуется константой скорости $k$. Следовательно, сила предельного тока $Fe^{3+}$ должна возрастать на некоторую величину в зависимости от $k$, по сравнению с интенсивностью тока при отсутствии гидроперекиси.

Наиболее общая и точная теория кинетических токов была выработана Коутецким. В случае, когда окислитель, регенерирующий электроактивное вещество в реакции (II) — протекающей одновременно с электродным процессом (I), — находится в большом избытке по сравнению с деполяризатором (псевдомономолекулярная реакция), уравнение для средней силы общего тока упрощается [9] и принимает следующий вид:

$$\bar{i}_l = 1{,}255\cdot 10^6 n.m^{2/3} D_0^{1/2} C_0^0 \left\{ (kC_z^o)^{1/2} \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} t^{2/3}\, \mathrm{erf}\,[(kC_z^o t)^{1/2}]\mathrm{d}t - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{t_1\pi^{1/2}}\int_0^{t_1} t^{1/6} \exp(-kC_z^o t)\mathrm{d}t \right\}\cdot \qquad (1)$$

Показатель $o$ относится к окисленной форме деполяризатора, а $z$ — к окислителю, который является полярографически инактивным при по-

---

[2] J. W. L. Fordham и H. L. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4465 (1950).
[3] J. W. L. Fordham и H. L. Willams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1634 (1951).
[4] I. M. Kolthoff и A. I. Medalia, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3789 (1949).
[5] W. L. Reynolds и I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **60**, 969 (1956).
[6] W. L. Reynolds и I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **60**, 996 (1956).
[7] W. H. Richardson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 247 (1965).
[8] W. H. Richardson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1096 (1965).
[9] J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 311 (1953).

тенциале восстановления первого. Остальные обозначения остаются те же, как вообще в полярографии. Среднюю силу каталитического тока, в свою очередь, получают, высчитывая из уравнения (1) среднюю силу чистого диффузионного тока:

$$\bar{i}_k = 1{,}255 \cdot 10^6 n . m^{2/3} D_0^{1/2} C_0^0 \left\{ (kC_z^o)^{1/2} \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} t^{2/3} \operatorname{erf} \left[ (kC_z^o t)^{1/2} \right] \mathrm{d}t - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{t_1 \pi^{1/2}} \int_0^{t_1} t^{1/6} \left[ 1 - \exp\left( - kC_z^o t \right) \right] \mathrm{d}t \right\} . \tag{2}$$

Эти соотношения в принципе дают возможность вычислить константу скорости $k$. Коутецкий показал, что соотношение $\bar{i}_l/\bar{i}_d$ для средней силы токов с хорошим приближением можно выразить следующим асимптотическим уравнением:

$$\bar{i}_l/\bar{i}_d = 0{,}812\,(kC_z t_l)^{1/2} + 1{,}92\,(kC_z t_l)^{-7/6}, \tag{3}$$

в котором $C_z$ в этом случае обозначает концентрацию гидроперекиси. Это уравнение выражает количественную сторону полярографических данных в том случае, если химическая реакция, протекающая совместно с электрохимическим процессом, является псевдомономолекулярной и практически необратимой.[10]

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реактивы.* Гидроперекись трет.-бутила была синтезирована из трет.-бутилового алкоголя и 30 %-ной $H_2O_2$, по методу Майлса и Серджeнора.[11] Гидроперекись была отделена от перекиси двух-трет.-бутила фракционированным дистиллированием при пониженном давлении, изолировав фракцию с точкой кипения в 35°/18 мм рт. ст. Гидроперекись трет.-бутила мало растворима в воде, но все же в достаточной мере, для того чтобы происходящие реакции могли быть изучены полярографически. Растворимость этого вещества в 1,0 м фоновом растворе $H_2SO_4$ равна 0,051 моль/л. Концентрация гидроперекиси в изучаемых растворах была определена йодометрически.

Чистота всех применяемых веществ была порядка p.a. (трет.-бутиловый алкоголь, $FeCl_3$, KJ, $H_2O_2$, $Na_2S_2O_3$, желатин).

*Приборы.* Определения были произведены полярографом LP-55A, системы Гейровского. Измерения производились в сосудиках для электролиза формы «Н», ртутно-сульфатным электродом сравнения ($|Hg|Hg_2SO_4$, раствор 1 н $K_2SO_4$), потенциал которого на 0,42 в положительнее потенциала насыщенного каломельного электрода. Рабочий электрод был помещен в маншете с водой для стабилизации температуры. Постоянство температуры обеспечивалось ультратермостатом с точностью ± 0,05°.

*Ход работы.* Фоновым электролитом был выбран 1,0 м $H_2SO_4$, содержащий в минимальном количестве желатин (0,01 %) для подавления максимумов. Разница потенциалов полуволн двух деполяризаторов ($E_{1/2,\ Fe^{3+}} = -\ 0{,}27$ в, $E_{1/2 (CH_3)_3COOH} = -0{,}66$ в, относительно ртутно-сульфатного электрода) на этом фоне достаточно велика и количественное изучение волн не представляет никакой трудности. Ионы $Fe^{3+}$ в таких условиях дают неполную волну над нулевой линией гальванометра, высота которой считая от остаточного тока фона пропорциональна концентрации [$Fe^{3+}$].

---

[10] J. Heyrovský и J. Kůta, «Principles of Polarography» Publishing House of Czechoslovak Acad. of Science, Prague, 1965, стр. 380—393.

[11] N. Milas и D. Surgenor *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 205 (1946).

Были записаны полярограммы 1,0.10$^{-3}$ м раствора $Fe^{3+}$ без и в присутствии гидроперекиси трет.-бутила различной концентрации, поддерживая постоянство состава фона (рис. 1). Определения производились при различных температурах от 15° до 30° (табл. 1). Во всех случаях большой избыток гидроперекиси обеспечивал условие псевдомономолекулярности.

*Таблица*

**Изменение общего среднего предельного тока в зависимости от концентрации гидроперекиси и**

| $[(CH_3)_3COOH]$ (моль/л) | $\bar{i}_l$ (мм) | $\bar{i}\ \bar{i}$ | $t_1$ (сек) | $k$ (л/моль. сек) | $\bar{i}_l$ (мм) | $\bar{i}_l/\bar{i}_g$ | $t_1$ (сек) | $k$ (л/моль.сек) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t = 30{,}00°$; $\bar{i}_g = 33{,}0$ мм | | | | $t = 25{,}00°$; $\bar{i}_g = 31{,}5$ мм | | | |
| 0,045 | 60,0 | 1,818 | 2,86 | 30,1 | 52,2 | 1,657 | 3,17 | 20,9 |
| 0,040 | 56,1 | 1,700 | 2,70 | 29,8 | 48,5 | 1,539 | 3,04 | 19,6 |
| 0,030 | 54,3 | 1,645 | 3,10 | 30,0 | 45,4 | 1,441 | 3,15 | 19,7 |
| 0,020 | 45,9 | 1,391 | 2,70 | 30,1 | 39,2 | 1,244 | 2,72 | 17,9 |
| Среднее $\bar{k}$ | | | | 30,0 | | | | 19,5 |

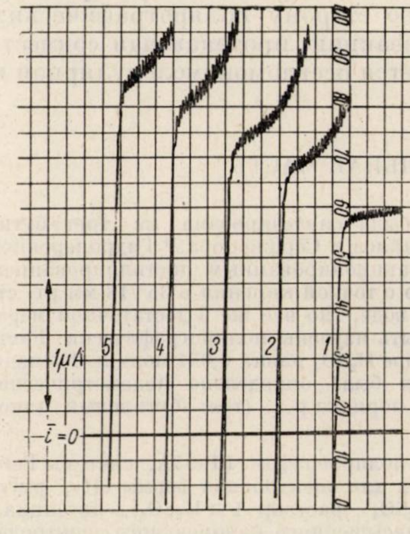


Рис. 1. — Полярографические волны восстановления ионов $Fe^{3+}$ без и в присутствии $(CH_3)_3COOH$ различной концентрации, в растворе: 1,0 м $H_2SO_4$, 1,0.10$^{-3}$ м $FeCl_3$. $(CH_3)_3COOH$: *1*—0,0, *2*—2,0.10$^{-2}$, *3*—3,0.10$^{-2}$, *4*—4,0,10$^{-2}$ и *5*—4,5.10$^{-2}$ м. Высота ртутного столба $h_{Hg} = 60$ см, $t_l \approx 2{,}80$ сек, $m = 2{,}41$ мг, температура 20°.

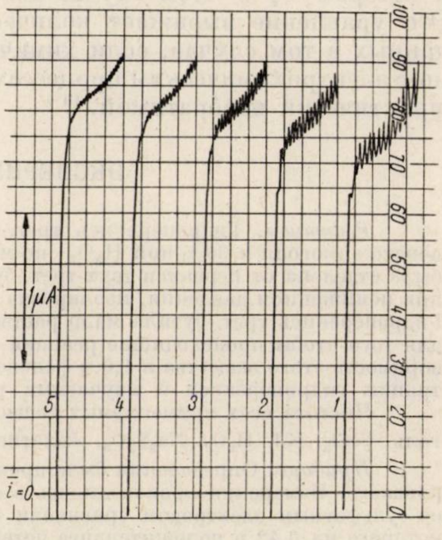


Рис. 2. — Зависимость силы кинетического тока от $h_{Hg}$ в растворе: 1,0 м $H_2SO_4$, 1,0.10$^{-3}$ м $FeCl_3$, 4,0.10$^{-2}$ м $(CH_3)_3COOH$. $h_{Hg}$: *1*—40 см, *2*—50 см, *3*—60 см, *4*—70 см, *5*—80 см. Температура 20°.

Для проверки кинетического характера тока изучалась зависимость силы тока от высоты ртутного столба. Соответствующие данные приведены на рис. 2.

Удаление растворенного кислорода во всех случаях производилось пропусканием метана, полученного из светильного газа, через раствор в течение 10 минут до начала определения.

Для стехиометрического анализа реакции между гидроперекисью и $Fe^{2+}$, необходимого количественного расмотрения кинетики этой реакции, определялось соотношение $R$ между числом молей окисленного $Fe^{2+}$ и числом молей разложенной $(CH_3)_3C-OOH$. Определение основывается на титровании избытка ионов $Fe^{2+}$ после полного разложения гидроперекиси. Поскольку первоначальное число молей ионов $Fe^{2+}$, взятых в избытке, и гидроперекиси известны, молярное соотношение может быть вычислено. Концентрация ионов $Fe^{2+}$ определялась цериметрически в присутствии индикатора фероина, при удалении растворенного кислорода.

*1*

**температуры. $[Fe^{3+}] = 1{,}0.10^{-3}$ моль/л, чувствительность $= 6{,}0.10^{-3}$ а/мм $h$Hg $= 81$ см $m^{2/3}t^{1/6} =$ $= 1{,}99$ мг$^{2/3}$.сек$^{-1/2}$ при $0{,}00$ в**

| $\bar{i}_l$ (мм) | $\bar{i}_l/\bar{i}_g$ | $t_1$ (сек) | $k$ (л/моль. сек) | $\bar{i}_l$ (мм) | $\bar{i}_l/\bar{i}_g$ | $t_1$ (сек) | $k$ (л/моль. сек). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 20{,}00°$; $\bar{i}_g = 30{,}0$ мм | | | | $t = 15{,}00°$; $\bar{i}_g = 28{,}5$ мм | | | |
| 43,8 | 1,460 | 3,22 | 13,5 | 36,5 | 1,281 | 3,26 | 7,7 |
| 43,3 | 1,443 | 3,24 | 14,4 | 36,0 | 1,263 | 3,30 | 8,0 |
| 39,1 | 1,303 | 3,20 | 12,8 | 34,1 | 1,196 | 3,25 | 7,9 |
| 35,5 | 1,183 | 2,80 | 12,8 | 31,7 | 1,112 | 2,83 | 7,6 |
| | | | 13,4 | | | | 7,8 |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По высоте зарегистрированных кривых, на основании уравнения (3), вычислялись константы скорости реакции между $Fe^{2+}$ и $(CH_3)_3C-OOH$ при различных температурах. Необходимые данные, внесенные в уравнение, а также полученные результаты приведены в табл. 1. Молярное соотношение $R = \dfrac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta[ROOH]}$, которое было учтено при количественной обработке данных, было равно $1{,}03 \pm 0{,}03$. Это соотношение показывает, что одна молекула гидроперекиси окисляет только один ион $Fe^{2+}$, что вполне согласуется с приведенной схемой реакции и с литературными данными, относящимися к подобным реакциям других гидроперекисей, в особенности в случае гидроперекиси кумола.$^{4-6}$ Как видно из полученных результатов (табл. 1 и рис. 3), уравнения Коутецкого, выведенные для необратимых псевдомономолекулярных реакций, удовлетворяют требованиям в случае изучаемой реакции. По сути это является реакцией 1-ого порядка по отношению к обоим веществам.

Учитывая зависимость константы скорости реакции от температуры, (рис. 4) на базе уравнения Аррениуса, вычислялись энергия активации и предэкспоненциальный коэффициент. Если известны эти параметры, вычисленные методом самых малых квадратов, то значение константы скорости можно выразить через следующее уравнение:

$$k = 2{,}7 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{15\,200}{RT}\right) \text{ л. моль}^{-1}\text{. сек}^{-1}.$$

Полученная константа скорости близка к токовой, выведенной Кольтгоффом и Медалия [4] химическим методом в гомогенной фазе, в условиях, близких к вышеприведенным для реакции между ионами $Fe^{2+}$ и гидроперекисью кумола ($k=27$ л. моль$^{-1}$·сек$^{-1}$ при 27°). Она примерно в 3 — 4 раза меньше константы скорости реакции между $H_2O_2$ и $Fe^{2+}$, определенной как химическим методом [12] ($k=62$ л. моль$^{-1}$·сек$^{-1}$ при 25°), так и на основании кинетического полярографического тока [13] ($k=78$ л. моль$^{-1}$·сек$^{-1}$ при 25°). Константа скорости реакции гидроперекиси трет.-бутила с ферро-ионами до сих пор еще не определялась.

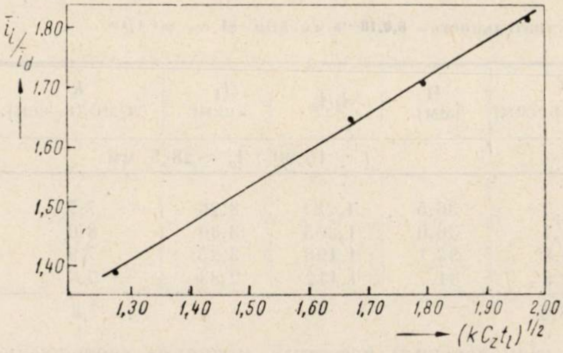


Рис. 3. — Зависимость соотношения $\bar{i}_l/\bar{i}_d$ от $(kC_zt_l)^{1/2}$ при окислении $Fe^{2+}$ гидроперекисью трет.-бутила, в 1,0 м $H_2SO_4$. Температура 25°, $h_{Hg} = 81$ см.

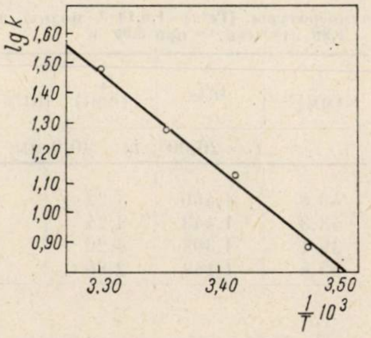


Рис. 4. — Зависимость логарифма константы скорости реакции $(CH_3)_3COOH + Fe^{2+}$ от температуры.

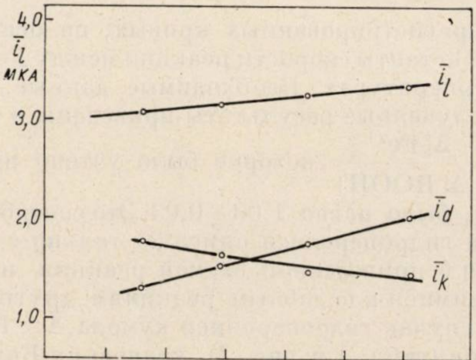


Рис. 5. — Зависимость высоты полярографических ($\bar{i}_l$ : полных, $\bar{i}_d$ : диффузионных и $\bar{i}_K$ : кинетических) волн от $h_{Hg}$ в растворе: 1,0 м $H_2SO_4$, 1,0.10$^{-3}$ м $FeCl_3$ 4,0.10$^{-2}$ м $(CH_3)_3COOH$. Температура 20°.

Малая зависимость силы полного предельного и кинетического тока от высоты ртутного столба (рис. 5) соответствует теоретическим уравнениям (1) и (2), если будем иметь в виду, что константы скорости, выведенные таким путем, не слишком велики. Если $(k \cdot C_z t_l) > 100$, то сила токов практически будет независима от $h_{\mathrm{Hg}}$.

---

[12] J. H. Baxendale, M. G. Evans и G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 11 (1946).

[13] Z. Pospišil *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 337 (1953).

## ВЫВОДЫ

1. Полярографический метод оказался вполне примененимым для исследования кинетики реакции гидроперекиси трет.-бутила с ионами $Fe^{2+}$. Полученные результаты согласуются с доступными литературными данными по отношению к другим гидроперекисям и представляют собою новое доказательство верности теории кинетических токов Коутецкого в еще одной из неизученных областей.

2. Знание констант скорости, полученных таким путем, может помочь в выборе оптимальных условий для количественного определения гидроперекисей, в настоящем случае для гидроперекиси трет.-бутила, если этот метод основывается на вышеизученной реакции.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1169 – 1175 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1177–1180 (1968)

# REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION OF TERBIUM COMPLEX HALIDES

P. SPACU and EUGENIA IVAN

Institute of Inorganic Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, Spl. Independenţei, 89

*Received November 30, 1967*

In concentrated aqueous solutions, the refractometric method evidenced for the systems $TbCl_3$-MeCl(Me=Na, K, Cs) the formation of complex halides : Me[$TbCl_4$] (Me=Na, K, Cs), $Me_2[TbCl_5]$, $Me_3[TbCl_6]$ (Me = K, Cs) as well as the association compounds Me[$TbCl_4$].$TbCl_3$(Me=Na, K, Cs). For the systems $TbBr_3$-MeBr the following compounds Me[$TbBr_4$] and Me[$TbBr_4$].$TbBr_3$(Me=Na, K) were evidenced.

The present paper continues the refractometric study on the formation in concentrated aqueous solutions of complex halides of lanthanides and reports the results obtained for the systems :

$$TbCl_3-MeCl(Me=Na, K, Cs) \text{ and } TbBr_3-MeBr (Me=Na, K).$$

The investigations carried out recently by Korshunov, Drobot Borodulenco and Galchenco [1] for the systems $TbCl_3$-MeCl (Me=Na, K) by the method of thermal analysis led to the conclusion that compounds : $KTb_2Cl_7$, $K_2TbCl_5$, $K_3TbCl_6$, $NaTb_2Cl_7$ and $Na_3TbCl_6$ could be formed.

## EXPERIMENTAL

Equimolar solutions were used (1 molar), by applying the principle of continuous variations and the deviation $\Delta n$ was plotted *versus* the composition of the mixture

$$\Delta n = n_t - n_D^{20°}$$

The procedure, the apparatus and the method of calculation for the theoretical refraction index, may be found in a series of previous papers [2,3] in which the systems $LnX_3-MeX$, where Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Er, Ho, Yb, were refractometrically studied.

The constants needed for the calculation of the theoretical refraction index were algebraically calculated from the variation of refraction index as function of the concentrations for a series of 10–15 solutions from each component of the system. The curves obtained for $TbCl_3$ and $TbBr_3$ are represented in figure 1.

---

[1] B. G. Korshunov D. V. Drobot, G. P. Borodulenco and E. Galchenco, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1013 (1966).

[2] P. Spacu, I. Albescu and Eug. Dragomir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.România*, **10**, 97, 345 (1962); **11**, 267, 277, 373 (1963).

[3] P. Spacu and Eug. Ivan, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 837 (1965); **11**, 809, 1079 (1966).

Terbium chloride and bromide have been prepared from terbium oxide 99.9% (Johnson-Mathews-LTD) with HCl and HBr (1 :1).

For the $TbX_3 - KX$ systems ($X = Cl$, Br) non-equimolar solutions (1 :2) were also used, by applying the molar ratio method. In this case $\Delta n$ is represented against the molar ratio of the components.

The experimental data are given in the following table and figures.

*Table*

**Experimental data for $TbX_3$ — MeX system types**

| System | Concentration % | Molarity | $n_D^{20°}$ | $d_{20°}$ | $Bi \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $TbCl_3$ + | 26.475 | 0.998 | 1.38811 | 1.30956 | 1.5081 |
| NaCl | 5.845 | 1 | 1.34297 | 1.04019 | 0.1774 |
| $TbCl_3$ + | 26.475 | 0.998 | 1.38811 | 1.30956 | 1.5081 |
| KCl | 7.452 | 0.999 | 1.34286 | 1.04642 | 0.254 |
| $TbCl_3$ + | 26.475 | 0.998 | 1.38811 | 1.30956 | 1.5081 |
| CsCl | 16.840 | 1 | 1.34743 | 1.14396 | 0.53 |
| $TbCl_3$ + | 26.492 | 0.9985 | 1.38813 | 1.30974 | — |
| KCl | 14.908 | 1.999 | 1.35305 | 1.09656 | |
| $TbBr_3$ + | 40.066 | 1.005 | 1.40947 | 1.46221 | 1.557 |
| NaBr | 10.312 | 1.002 | 1.34773 | 1.08305 | 0.7445 |
| $TbBr_3$ + | 40.066 | 1.005 | 1.40947 | 1.46221 | 1.557 |
| KBr | 11.926 | 1.002 | 1.34766 | 1.08958 | 0.603 |
| $TbBr_3$ + | 40.070 | 1.005 | 1.40949 | 1.46250 | |
| KBr | 23.829 | 2.002 | 1.36433 | 1.19603 | |

## DISCUSSION

*The system $TbCl_3$ —$NaCl$.* The deviation curve $\Delta n$ for this system is represented in figure 2. For this system the formation of $Na[TbCl_4]$ compound corresponding to the molar ratio 1 :1 and of association compound $Na[TbCl_4].TbCl_3$ are indicated.

*The system $TbCl_3$ —$KCl$.* The interaction between $TbCl_3$ and KCl has been studied also in equimolecular solutions (1 molar) making use of the principle of continuous variation, as well as in non-equimolecular solutions (1 :2) by applying the molar ratio method.

The deviation curves $\Delta n$ (fig. 3, 7) show the formation of $K[TbCl_4]$, $K_2[TbCl_5]$, $K_3[TbCl_6]$ compounds, that is corresponding to the molar ratio 1 :1 1 :2, 1 :3 and of association compound $K[TbCl_4]$. $TbCl_3$.

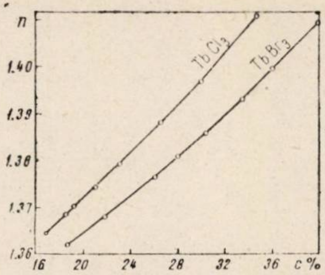


Fig. 1. — Variation curves of refractive index with concentration for $TbCl_3$ and $TbBr_3$.

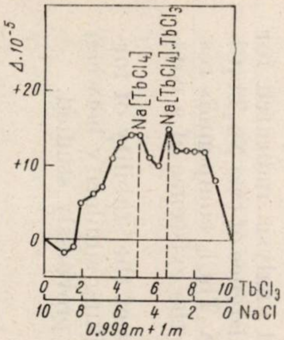


Fig. 2. — $\Delta n$ curve in equimolecular system $TbCl_3$ + + NaCl.

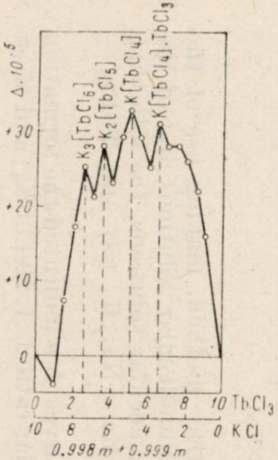


Fig. 3. — $\Delta n$ curve in equimolecular system $TbCl_3$ + + KCl.

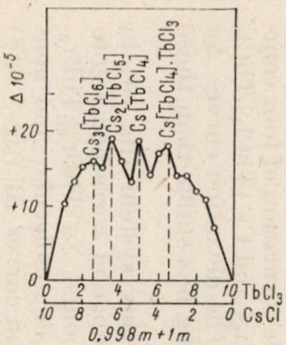


Fig. 4. — $\Delta n$ curve in equimolecular system $TbCl_3$ + + CsCl.

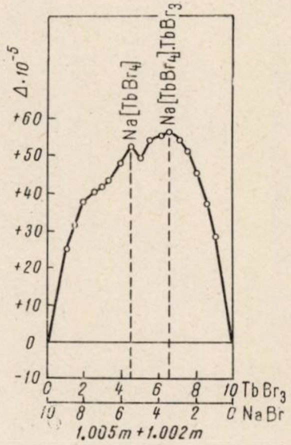


Fig. 5. — $\Delta n$ curve in equimolecular system $TbBr_3$ + + NaBr.

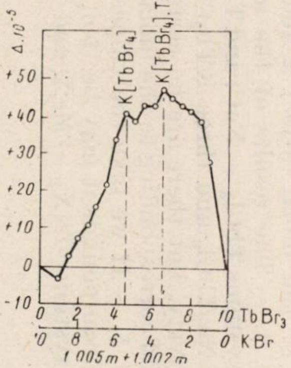


Fig. 6. — $\Delta n$ curve in equimolecular system $TbBr_3$ + + KBr.

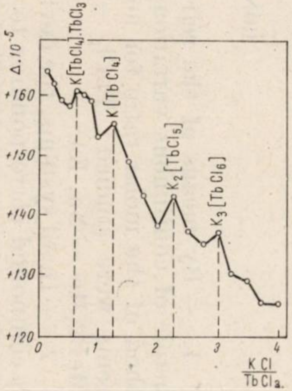


Fig. 7. — $\Delta n$ curve in non-equimolecular system $TbCl_3$ + KCl.

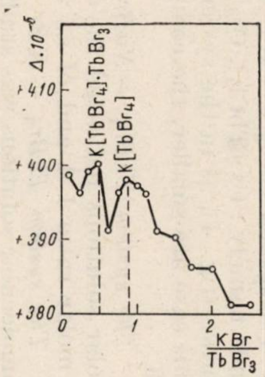


Fig. 8. — $\Delta n$ curve in non-equimolecular system $TbBr_3$ + KBr.

*The system $TbCl_3$ — CsCl.* In this system the formation of four compounds namely : Cs [$TbCl_4$], $Cs_2$[$TbCl_5$], $Cs_3$[$TbCl_6$] and Cs [$TbCl_4$].$TbCl_3$ is shown (fig. 4), as in the system $TbCl_3$—KCl. The deviation curves $\Delta n$ in this case are smaller, the compounds of Cs being less stable than those of K.

*The system $TbBr_3$ — NaBr.* The study of this system (fig. 5) in 1 molar solutions indicated the existence of a compound corresponding to the molar ratio 1 :1 and of an association compound Na[$TbBr_4$].$TbBr_3$.

*The system $TbBr_3$ — KBr.* This system in equimolecular and non-equimolecular solutions was studied. The deviation curves $\Delta n$ (figs. 6, 8) indicated in both cases the formation of two compounds K[$TbBr_4$] and K[$TbBr_4$].$TbBr_3$.

## CONCLUSIONS

1. — By means of the refractometric method, making use of the principle of continuous variations for equimolecular solutions and of the method of the molar ratio for non-equimolecular solutions, the following systems were studied : $TbCl_3$ — MeCl (Me = Na, K, Cs) and $TbBr_3$ — — MeBr(Me = Na, K).

2. — In all systems, the deviation curves $\Delta n$ indicated the formation of a compound corresponding to the molar ratio 1 :1, Me[$TbX_4$] and of an association compound Me[$TbX_4$]$TbX_3$.

3. — For the systems with KCl and CsCl the compounds corresponding to the molar ratio 1 :2 and 1 :3 were further evidenced.

4. — The results of the method of thermal analysis indicated for the systems $TbCl_3$ — NaCl and $TbCl_3$ — KCl the existence of two $Na_2Tb_2Cl_7$ and $Na_3TbCl_6$ and three $KTb_2Cl_7$, $K_2TbCl_5$, and $K_3TbCl_6$ compounds respectively, but there are no certain indications on the existence of a compound corresponding to the molar ratio 1 :1.

5. — If we take the values $\Delta n$ as a criterion of the stability of formed compounds it may be then emphasized a striking similarity between the systems $TbX_3$ — MeX and those of Eu, Sm, previously studied.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1181 – 1184 (1968)

# CONTRIBUTIONS TO THE COORDINATIVE CHEMISTRY OF RHODIUM. I

## COORDINATION COMPOUNDS OF RHODIUM (IV) WITH BIGUANIDE DERIVATIVES

CONSTANŢA GHEORGHIU

Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry, Bucharest University
Splaiul Independenţei, 89

*Received February 12, 1968*

The present paper deals with the synthesis and the study of absorption spectra of some new coordination compound of rhodium (IV) with paludrine ($N^1$-*para* chlorphenyl-$N^5$-isopropylbiguanide), $NaClO_2$ is used as an oxidizer and the following compound types are obtained: $[Rh\ pald_3]Cl_4$; $[Rhpald_2A_2]Cl_4$ and $[Rh\ pald_2X_2]X_2$. The magnetical susceptibility determinations ascertain the higher valence state of the rhodium ($d^5$) in all these compounds; the magnetical moments range from 1.68 to 1.80 MB. The compounds are rather stable in solid state as well as in solution.

Researches carried out within the rhodium chemistry led to the synthesis and the characterization of some new compounds of this element on the valence stage (IV) with paludrine ($N^1$-*para*-clorphenyl-$N^5$-isopropylbiguanide) pertaining to the following types: $[Rh\ pald_3]Cl_4$, $[Rh\ pald_2A_2]Cl_4$ and $[Rh\ pald_2X_2]X_2$.

For their preparation use has been made of a method initiated in our laboratory[1] i.e. the oxidation of $RhCl_3.4H_2O$ with sodium chlorite, in the presence of paludrine, in alcoholic medium.

The trichelates as well as the dichelates look like brown coloured powders, highly stable, hardly soluble in water, slightly soluble in methanol and ethanol. The alcoholic, brown coloured solutions are stable when cool, but they lose colour on a lasting heating or in the presence of reducing agents; this phenomenon is accompanied by a quantitative conversion into the corresponding rhodium (III) compounds.

It should be noticed the greater solubility, in lower alcohols, of these rhodium (IV) compounds as compared to that of rhodium (III) compounds.

The determinations of magnetical susceptibiliy confirm the four valence state ($d^5$) in all these compounds. Table 1 marks the magnetic moments obtained for the recently synthetized compounds as well as those mentioned by the speciality literature for other rhodium compounds (IV).

---

[1] P. Spacu, M. Brezeanu and D. Roman-Văcărescu, *Analele Univ. Buc.*, **13**, 179 (1964).

*Table 1*

**Magnetic moment for coordination compounds of rhodium (IV)**

| Compounds | Temperature (°K) | $\mu_{eff}$ (MB) |
|---|---|---|
| $[Rh\ pald_3]Cl_4$ | 293 | 1.68 |
| $[Rh\ pald_2(NH_3)_2]Cl_4$ | 293 | 1.65 |
| $[Rh\ plad_2py_2]Cl_4$ | 294 | 1.82 |
| $[Rh\ pald_2Cl_2]Cl_2$ | 293 | 1.79 |
| $[Rh\ pald_2(NO_2)_2](NO_2)_2$ | 293 | 1.80 |
| $Na_3\ Rh\ F_6$ a) | 293 | 1.74 |
| $K_2Rh\ F_7$ b) | 295 | 1.97 |

a) See ref. 2;
b) See ref. 3

EPR spectra have been performed on polycrystalline powders for $[Rh\ pald_2(NH_3)_2]Cl_4$, $[Rh\ pald_2py_2]Cl_4$ and $[Rh\ pald_2(NO_2)_2](NO_2)_2$ at room temperature, and signals without any hyperfine structure have been noticed.

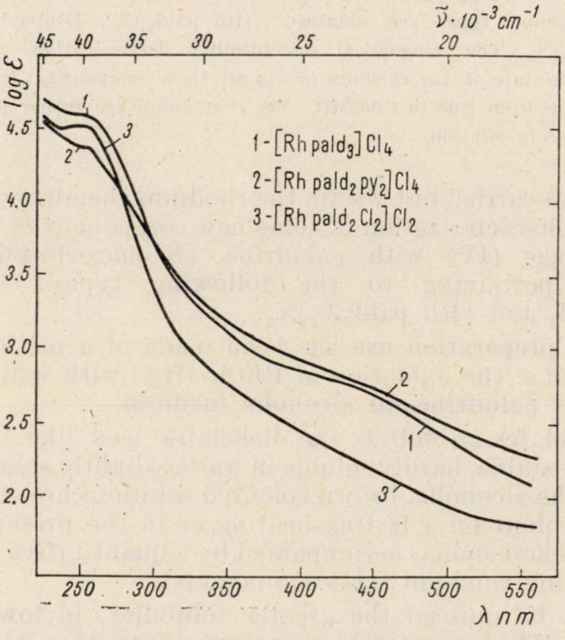


Fig. 1. — Absorption spectra for compounds of Rh(IV)

The absorption spectra on solutions in methanol, in the presence or in the absence of perfectly dry chlorine, show a single band about 252 nm

---

[2] R. S. Nyholm and A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3579.

[3] J. Weise and W. Klemm, *Z. anorg. Chem.*, **272**, 211 (1953).

(39 000 cm$^{-1}$) in UV, while in the visible range a continuous absorption, characteristic of the compounds of elements on higher valence stages is found. The ligand band at 232 nm (43 100 cm$^{-1}$) is hypsochromically shifted below 220 nm, a phenomenon noticed for every rhodium (III) and (IV) compound with paludrine.

*Table 2*

**Absorption maxima ($\lambda_{max}$) and molecular extinction coefficient (log $\varepsilon_{max}$)**

| Compounds | $\lambda_{max}$ in nm | $\bar{\nu}_{max}$ in cm$^{-1}$ | log $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|
| [Rh pald$_3$]Cl$_4$ | 252 | 39 680 | 4.564 |
| [Rh pald$_2$(NH$_3$)$_2$]Cl$_4$ | 256 | 39 060 | 4.317 |
| [Rh pald$_2$ py$_2$]Cl$_4$ | 256 | 39 060 | 4.420 |
| [Rh pald$_2$Cl$_2$]Cl$_2$ | 250 | 40 000 | 4.478 |
| [Rh pald$_2$(NO$_2$)$_2$](NO$_2$)$_2$ | 252 | 39 680 | 4.540 |
| pald.HCl | 259 | 38 610 | 4.447 |
| | 232 | 43.100 | 4.267 |

## EXPERIMENTAL

For the analysis of compounds micromethods have been used. For the rhodium determination the substance either decomposed with $H_2O_2$ and $H_2SO_4$, or it has been reduced with magnesium [4] the calcination to metal occurring in a hydrogen flow at 550°.

The magnetical measurements had been performed at room temperature with a Gouy balance.

The absorption spectra have been determined with a Universal Zeiss Jena VSU$_1$ spectrophotometer in the 600−220 nm range, using methanol solutions ($C_{mol} = I \times 10^{-4}$).

*Tripaludrine rhodium (IV) chloride* [Rh pald$_3$]Cl$_4$. In a capsule 0.14 g $RhCl_3.4H_2O$ are dissolved in a minimum water amount, an alcoholic solution of 0.44 g chlorphenylisopropylbiguanide hydrochloride and 0.2−0.4 g pure $NaClO_2$ is added, the solution's pH is kept at about 7. The resulted solution, reddish-brown, is evaporated on the water bath up to dryness. After cooling the brown crystals are washed by cool water settling filtered and dried in vacuo.

Analysis : $[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl_3)]Cl_4$

*Calcd.* : Rh %10.23 ; Cl$_t$ %, 14.10 ; N % 20.89 ; C %, 39.40 ; H %, 4.81 ;

*Found* : Rh % 9.98 ; Cl$_t$ %, 14.31 ; N %, 21.01 ; C % 39.21 ; H %, 5.77.

*Diaminodipaludrine rhodium (IV) chloride* [Rh pald$_2$ (NH$_3$)$_2$]Cl$_4$. To an aqueous solution of 0.14 g $RhCl_3.4H_2O$ an alcoholic solution of 0.29 g paludrine and 0.1 ml $NH_4OH$ 25 % is added. It is cooly oxidated with a small excess of $NaClO_2$ ; the solution is kept on the water bath until it comes close to evaporation. The brown compound thus obtained is washed by water settling, filtered and dried in vacuo.

Analysis for $[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2 (NH_3)_2] Cl_4$

*Calcd.* : Rh %, 13.08 ; N$_t$ %, 21.38 ; NH$_3$ %, 4.08 ; Cl$_t$ %, 18.04 ;

*Found* : Rh %, 12.69 ; N$_t$ %, 21.09 ; NH$_3$ %, 3.81 ; Cl$_t$ %, 17.94.

---

[4] W. Plumb and G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, **3**, 542 (1964).

*Dipiridinodipaludrine rhodium* (*IV*) *chloride* [Rh $pald_2$ $py_2$]$Cl_4$. A solution is prepared by dissolving 0.14 g $RhCl_3.4H_2O$ in a small amount of water and 0.29 g chlorophenylisopropylbiguanide hydrochloride in ethanol. After stirring 0.1 ml piridine and 0.3—0.5 g pure $NaClO_2$ are added. The solution is passed on to the water bath and kept until dry. The brown compound thus formed is washed with cold water by settling, then filtered and dried in vacuo.

Analysis for $[Rh(C_{11}H_{21}N_6Cl)_2]Cl_4$

*Calcd.* : Rh %, 11.30 ; $N_t$ %, 18.47 ; $Cl_t$ % ; 15.58 ;

*Found* : Rh %, 11.02 ; $N_t$ %, 18.38 ; $Cl_t$ %, 15.73.

*Dichlorodipaludrine rhodium* (*IV*) *chloride* [Rh $pald_2Cl_2$]$Cl_2$. To 0.14 g $RhCl_3.4H_2O$ dissolved in a little water a solution of 0.29 g paludrine in 10 ml methanol is added. After cool oxidation with 0.5 g $NaClO_2$, it is heated for 5 minutes on a water bath and then treated with HCl up to pH=3—4 ; the evaporation is carried on to dryness. The brown compound is treated with 1—2 ml water, filtered, then washed with a very small ethanol amount and dried in vacuo.

Analysis for $[Rh(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2\ Cl_2]\ Cl_2$

*Calcd* : Rh %, 13.68 ; N %, 18.62 ; $Cl_t$ %, 18.85 ;

*Found* : Rh %, 13.39 ; N %, 18.41 ; $Cl_t$ %, 18.99.

*Dinitritodipaludrine rhodium* (*IV*) *nitrite*. [Rh $pald_2(NO_2)_2$]$(NO_2)_2$ $6H_2O$.

In a capsule 0.14 g $RhCl_3.4H_2O$ and 0.15 g $NaNO_2$ dissolve in a minimum water amount ; an alcoholic solution of 0.29 g paludrine and 0.3—0.4 g $NaClO_2$ is added (even when cool the solution becomes reddish-brown). After a few minutes heating the solution is filtered and the filtrate is left on water bath until solvent evaporation. The brown residue is treated with 2—5 ml water, cooled and then filtered. Since the product is hardly soluble in water, the washing could occur on the filter with unlimited water amounts and the product dried in vacuo.

Analysis for $[Rh\ (C_{11}H_{16}N_5Cl)_2(NO_2)_2](NO_2)_2 6H_2O$

*Calcd.* : Rh %, 11.40 ; $N_t$ % ; 21.73 ; $NO_2$ %, 20.39 ;

*Found* : Rh %, 11,12 ; $N_t$ %, 21.89 ; $NO_2$ %, 20.11.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1185–1194 (1968)

# CONTRIBUTION AU PROBLÈME DE LA DÉTERMINATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE. X

## LE CALCUL DE LA VARIATION DU POTENTIEL ($\Delta E$) AUTOUR DU POINT D'ÉQUIVALENCE ET DU POTENTIEL D'ÉQUIVALENCE DANS LES TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES

C. LITEANU et MARIA MIOŞCU

Chaire de Chimie analytique de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj, str. Arany János 11

*Reçu le 16 décembre 1967*

On expose une méthode de calcul de la variation du potentiel $\Delta E$ dans le titrage potentiométrique pour la transition de (110—e)% à (100 + e) % de réactif ajouté. A cette fin on commence par linéariser la courbe de titrage en passant des coordonnées $E-V$ aux coordonnées $\frac{|V_i - V|}{|E_i - E|} - V$, où $V_i$ et $E_i$ représentent le volume d'inflexion (pris graphiquement ou calculé d'après Hahn et Weiller), respectivement le potentiel d'inflexion (pris graphiquement ou calculé d'après Hahn) et $V$ représente les volumes de réactif. La variation du potentiel $\Delta E$ autour du point d'équivalence permet non seulement le choix correct de l'indicateur et la comparaison des deux méthodes de titrage, mais constitue en même temps un indice en ce qui concerne la qualité de l'électrode indicatrice. Pour calculer le potentiel d'équivalence on a utilisé la formule : $E_{100\%} = E_k \pm \Delta E_k$ et le résultat sera exprimé par : $E_{100\%} = \overline{E}_{100\%} \pm ts_{\overline{E}_{100\%}}$.

Dans la titrimétrie chimique (à indicateurs) aussi bien que dans celle instrumentale, la netteté du point final est d'autant plus grande que la variation de la propriété, suivie autour du point d'équivalence, est plus forte.

Afin de caractériser le changement qui survient au point d'équivalence dans les titrages potentiométriques, nous proposons la variation du potentiel $\Delta E$ à la transition de (100 —e)% à (100+e)% de réactif ajouté, cette variation étant étroitement liée à la précision du titrage.

Tanaka[1] propose comme mesure quantitative du changement au point d'équivalence dans les titrages potentiométriques complexométriques l'indice de netteté (sharpness index). Cet indice ($S_{\text{pot}} = 1/\pi\text{pM}$) est l'inverse de la capacité-tampon au point d'équivalence $\pi$pM, calculable à l'aide de certaines constantes ($\gamma_{M_1Y}$, $C_{M_1}$, $\alpha H_1M_{II(Y)}$, $\beta(M_1)$, etc.), mais dont la valeur est fonction des conditions de travail. Le calcul de cet indice est donc assez compliqué.

---

[1] M. TANAKA et G. NAKAGAWA, *Analyt. Chim. Acta*, **32**, 123 (1965).

La variation du potentiel $\Delta E$ autour du point d'équivalence permet non seulement le choix correct de l'indicateur pour le titrage visuel, mais aussi la comparaison de deux méthodes de titrage potentiométrique (I et II) à l'aide du rapport

$$\frac{(\Delta E_{\pm e\%})_{\mathrm{I}}}{(\Delta E_{\pm e\%})_{\mathrm{II}}} = \beta$$

Dans le cas du titrage instrumental, *la variation du potentiel* $\Delta E$ *constitue en même temps un indice sur la qualité de l'électrode indicatrice.*

En conclusion, en partant de cette variation du potentiel on peut caractériser chaque type de titrage potentiométrique, indépendamment de la réaction de base ou de l'électrode indicatrice utilisée.

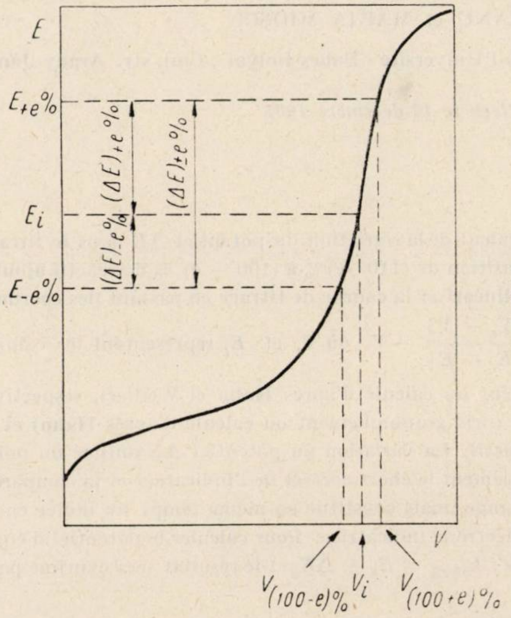


Fig. 1. — Saut du potentiel autour du point d'équivalence dans les titrages potentiométriques.

Dans le présent Mémoire on expose une méthode de calcul pour le saut du potentiel à l'équivalence comme fonction de la précision admise ± e%.

A cette fin, on commence par linéariser la courbe potentiométrique en la transformant de logarithmique à coordonnées $E - V$, en linéaire à point d'intersection, et coordonées $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V_c$.

Selon le procédé de linéarisation de Gran,[2] $\Delta V$ représente les adjonctions de réactif, $\Delta E$ les variations correspondantes du potentiel et $V_c$ le volume corrigé, donné par la relation suivante

$$V_c = V + \frac{1}{2} c \cdot \Delta V \text{ (jusqu'à l'équivalence)} \tag{1}$$

---

[2] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, 4, 559 (1950).

et $$V_c = V - \frac{1}{2} c \cdot \Delta V \text{ (après l'équivalence)} \tag{2}$$

Dans cette égalité, $c$ est un coefficient dépendant du rapport $\frac{\Delta V}{|V_e - V|}$. Pratiquement, dans les calculs on prend $V_i$ au lieu de $V_e$, c'est-à-dire le volume correspondant au point d'inflexion de la courbe de titrage potentiométrique.

Afin de linéariser cette courbe, nous avons pris

$\Delta V = |V_i - V|$ et $\Delta E = |E_i - E|$ de manière que $\frac{\Delta V}{|V_i - V|} = \frac{|V_i - V|}{|V_i - V|} = 1.$

Donc, pendant tout le titrage, $c$ sera constant (noté par $k$).

On aura donc, jusqu'au point d'équivalence

$$V_c = V + k\frac{\Delta V}{2} = V + k\frac{V_i - V}{2}$$

et finalement $$V_c = \frac{kV_i}{2} + \frac{2-k}{2}V.$$

Le volume corrigé $V_c$ est donc fonction linéaire de $V$, et par conséquent le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta E} = \frac{|V_i - V|}{|E_i - E|}$ peut être représenté comme fonction de $V$.

Après l'équivalence, on a de manière analogue

$$V_c = V - k\frac{\Delta V}{2} = V - k\frac{V - V_i}{2}$$

et finalement

$$V_c = \frac{kV_i}{2} + \frac{2-k}{2}V \tag{3}$$

c'est-à-dire la même relation qu'avant l'équivalence entre $V_c$ et $V$.

En conclusion, on réalise la linéarisation de la courbe de titrage potentiométrique en passant des coordonnées $E - V$ aux coordonnées $\frac{|V_i - V|}{|E_i - E|} - V.$

Pour les calculs nécessaires à la linéarisation on doit connaître le volume d'inflexion $V_i$ (tiré de la courbe de titrage soit graphiquement, soit d'après Hahn-Weiller [3]).

---

[3] F. L. HAHN et G. WEILLER, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).

On doit aussi connaître la valeur du potentiel correspondant à ce volume, $E_i$, qu'on peut déterminer graphiquement de la courbe de titrage ou calculer d'après Hahn.[4]

On obtient ainsi deux droites qui s'intersectent, ayant les équations $y = A_0 + A_1 x$ jusqu'au point d'équivalence et $y = A_0' + A_1' x$ après le point d'équivalence, où $\frac{\Delta V}{\Delta E} = \frac{|V_i - V|}{|E_i - E|} = y$ et $x = V$.

Après linéarisation et exclusion des points trop dispersés de la droite[5] on calcule les coefficients $A_0$ et $A_1$, respectivement $A_0'$ et $A_1'$ des équations des deux droites à l'aide des formules connues de la statistique de la ligne droite

$$A_0 = \frac{\Sigma x^2 \, \Sigma y - \Sigma x \, \Sigma xy}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad ; \quad A_1 = \frac{n \, \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \tag{4 ; 5}$$

En posant la condition d'intersection des deux droites, on obtient analytiquement le volume d'inflexion $V_i$[6]

$$V_i = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1} = x_i \tag{6}$$

Avant le point d'équivalence on a l'équation de la droite

$$y = \frac{\Delta V}{\Delta E} = \frac{V_i - V_k}{|E_i - E_k|} = A_0 + A_1 x = A_0 + A_1 V$$

de manière que

$$\Delta E = |E_i - E_k| = \frac{V_i - V_k}{A_0 + A_1 V_k} \tag{7}$$

Pour le stade de (100 —e) % de réactif ajouté

$$V_k = V_{(100-e)\%} = \frac{(100 - e) \, V_i}{100} \quad \text{et} \quad \Delta V = V_i - V_{(100-e)\%}$$

En substituant dans l'égalité (7), on obtient

$$\Delta E_{-e\%} = |E_{100\%} - E_{(100-e)\%}| = \frac{V_i - V_{(100-e)\%}}{A_0 + A_1 \cdot V_{(100-e)\%}} \tag{8}$$

Après le point d'équivalence

$$y = \frac{\Delta V}{\Delta E} = \frac{V_k - V_i}{|E_i - E|} = A_0' + A_1' x = A_0' + A_1' V$$

de manière que

$$\Delta E = |E_i - E_k| = \frac{V_k - V_i}{A_0' + A_1' V_k} \tag{9}$$

---

[4] F. L. Hahn, *Z. analyt. Chem.*, **87**, 263 (1931).

[5] C. Liteanu et D. Cörmöș, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 9 (1961).

[6] C. Liteanu et D. Cörmöș, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

Pour le stade de (100 + e) % réactif ajouté

$$V_k = V_{(100+e)\%} = \frac{(100+e)\ V_i}{100}, \quad \text{et } \Delta V = V_{(100+e)\%} - V_i$$

de manière que, après la substitution en (9), on obtient

$$\Delta\ E_{+e\%} = |E_{100\%} - E_{(100+e)\%}| = \frac{V_{(100+e)\%} - V_i}{A_0' + A_1' \cdot V_{(100+e)\%}} \tag{10}$$

Pour le calcul de $\Delta E_{-e\%}$ (formule 8) et $\Delta E_{+e\%}$ (formule 10) on considère $V_i$ calculé selon la formule (6) et dont le caractère est statistique.

En considérant le rapport $\dfrac{\Delta E_{-e\%}}{\Delta E_{+e\%}} = u$

puisque $V_i - V_{(100-e)\%} = V_{(100+e)\%} - V_i$

on obtient

$$\frac{\Delta E_{-e\%}}{\Delta E_{+e\%}} = \frac{A_0' + A_1' \cdot V_{(100+e)\%}}{A_0 + A_1 \cdot V_{(100-e)\%}}$$

En mettant $V_{(100+e)\%} = k'$ et $V_{(100-e)\%} = k''$

on obtient

$$\frac{\Delta E_{-e\%}}{\Delta E_{+e\%}} = \frac{A_0' + A_1' k'}{A_0 + A_1 k''}$$

et en divisant par k' on a

$$\frac{\Delta E_{-e\%}}{\Delta E_{+e\%}} = \frac{A_0'/k' + A_1'}{A_0/k' + A_1 k''/k'}$$

En remplaçant

$$\frac{A_0}{k'} + A_1 \frac{k''}{k'} \quad \text{par } \alpha \quad \frac{A_0}{k'} + A_1$$

où $\alpha = \dfrac{A_0 + A_1(k'' - k')}{A_0}$

on obtient finalement

$$\frac{\Delta E_{-e\%}}{\Delta E_{+e\%}} = \frac{\dfrac{A_0}{k'} + A_1'}{\alpha \dfrac{A_0}{k'} + A_1} = \frac{|A_0'|}{\alpha |A_0|} = \frac{|A_1'|}{|A_1|} = u \tag{11}$$

comme il a déjà été montré dans un ouvrage antérieur.[7]

---

[7] C. Liteanu et D. Cörmöș, *Talanta*, 7, 25 (1960).

Donc

$$\Delta E_{-e\%} = u \cdot \Delta E_{+e\%} \tag{12}$$

Si pendant le titrage potentiométrique, respectivement logarithmique on poursuit la variation d'une autre grandeur, comme le pH ou le pM, au lieu de $\Delta E$ on prendra partout pH ou pM, de manière que finalement, à l'aide de la formule (8) on calculera $\Delta pH_{-e\%}$ ou $\Delta pM_{-e\%}$ et à l'aide de la formule (10) on calculera $\Delta pH_{+e\%}$ ou $\Delta pM_{+e\%}$.

Outre la variation du potentiel autour du point d'équivalence, une autre grandeur qui caractérise les titrages potentiométriques est la valeur du potentiel d'équivalence, qui présente une importance spéciale pour le choix de l'indicateur dans les titrages visuels.

Dans le procédé utilisé au calcul du potentiel d'équivalence, on considère que pour tout titrage potentiométrique est valable l'égalité

$$E_i = E_{100\%} = E_k \pm \Delta E_k \tag{13}$$

où $E_{100\%}$ représente le potentiel du point d'inflexion $V_i$, $E_k$ la valeur expérimentale du potentiel correspondant au volume $V_k$ de réactif ajouté et $\Delta E_k$ la variation du potentiel pour ce stade du titrage, donc $\Delta E_k = |E_i - E_k|$. La grandeur $\Delta E_k$ est à additionner ou à soustraire de $E_k$ selon la nature du titrage et le stade de celui-ci.

Pour le calcul des valeurs $\Delta E_k$ on emploie seulement les paires de valeurs $V_k$ et $E_k$ qu'on a déjà employées pour la linéarisation de la courbe potentiométrique. On peut utiliser évidemment aussi les deux volumes de réactif voisins de $V_i$.

Pour les titrages où le potentiel croît avec l'adjonction de réactif, avant le point d'équivalence, est valable l'égalité

$$E_{100\%} = E_k + \Delta E_k \tag{14}$$

où la variation du potentiel $\Delta E_k$ est calculée selon la formule (7).

Après le point d'équivalence sera valable l'égalité

$$E_{100\%} = E_k - \Delta E_k \tag{15}$$

où la variation du potentiel est calculée selon (9).

Pour les titrages où le potentiel diminue au cours de l'opération, avant le point d'équivalence sera valable l'égalité (15) et après le point d'équivalence c'est l'égalité (14) qui sera valable.

En substituant successivement plusieurs valeurs expérimentales de $V_k$ dans les formules (7) et (9) on obtient plusieurs valeurs $\Delta E_k$ qui introduites dans les formules (14) et (15) donneront plusieurs valeurs pour $E_{100\%}$.

Finalement, l'expression du potentiel d'équivalence sera

$$E_{100\%} = \overline{E}_{100\%} \pm t s_{\overline{E}_{100\%}} \tag{16}$$

$\overline{E}_{100\%}$ est la moyenne arithmétique de toutes les valeurs $E_{100\%}$ calculées à l'aide des formules (14) et (15), $s_{\overline{E}_{100\%}}$ représente l'écart standard de la moyenne donné par la formule

$$s_{\overline{E}_{100\%}} = \sqrt{\frac{[\overline{E}_{100\%} - (E_{100\%})_k]^2}{n\,(n-1)}} \tag{17}$$

et $t$ est la variable aléatoire Student, choisie en fonction de la probabilité $\alpha$ et du nombre des degrés de liberté $k = n - 1$ et qu'on trouve dans les tableaux,[8] et enfin $n = n_1 + n_2$.

En fait, la valeur $E_i = E_{100\%}$ correspond au volume d'équivalence $V_e$ seulement pour les titrages ayant le coefficient réel d'asymétrie $u = 1$, $\left(u = \frac{|A_1'|}{|A_1|}\right)$.[7]

Pour calculer le potentiel au point d'équivalence $E_e$ dans les titrages asymétriques ($u \neq 1$) il faut calculer préalablement la différence $V_e - V_i$ à l'aide de la formule [6]

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|(u-1)}{2A_1'} \tag{18}$$

où $y_i$ est l'ordonnée du volume d'inflexion $V_i$ (formule 6) c'est-à-dire $y_i = A_0 + A_1 V_i$. La valeur $\Delta E = |E_e - E_i|$ correspondant à la différence $V_e - V_i$ est calculée selon (7) si $V_e < V_i$ ($u < 1$) et selon (9) si $V_e > V_i$ ($u > 1$). Donc, si $V_e < V_i$ on a

$$\Delta E = \frac{V_i - V_e}{A_0 + A_1 V_e} = |E_{V_e} - E_{V_i}| \tag{19}$$

Si le potentiel s'accroît pendant le titrage, $E_e = E_{100\%} - \Delta E$ (15); si, au contraire, il baisse, $E_e = E_{100\%} + \Delta E$ (14).

Si $V_e > V_i$, on a

$$\Delta E = \frac{V_e - V_i}{A_0' + A_1' V_e} = |E_{V_e} - E_{V_i}| \tag{20}$$

Dans ce cas, si le potentiel s'accroît pendant le titrage, $E_e = E_{100\%} + \Delta E$ (14), respectivement $E_e = E_{100\%} - \Delta E$ (15) s'il baisse.

Dans les tableaux 1 et 2 on donne un exemple de calcul appliqué au titrage potentiométrique de l'acide sulfurique par de l'hydroxyde de sodium. Le titrage a été exécuté parallèlement tant avec l'électrode d'hydrogène qu'avec l'électrode membrane en papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$.[9]

Les figures 2 et 3 représentent les linéarisations des courbes des titrages potentiométriques respectives.

En étudiant les données des tableaux ci-dessous, on remarque que la variation du potentiel $\Delta E$ est plus grande dans le cas du titrage à l'électrode d'hydrogène que dans le titrage à l'électrode membrane. Dans le premier cas le titrage est donc plus précis.

---

[8] V. Y. Jouden, « Statistical Methods for Chemists », New York, John Wiley, 1955, p. 119.

[9] C. Liteanu et M. Mioşcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 903 (1965).

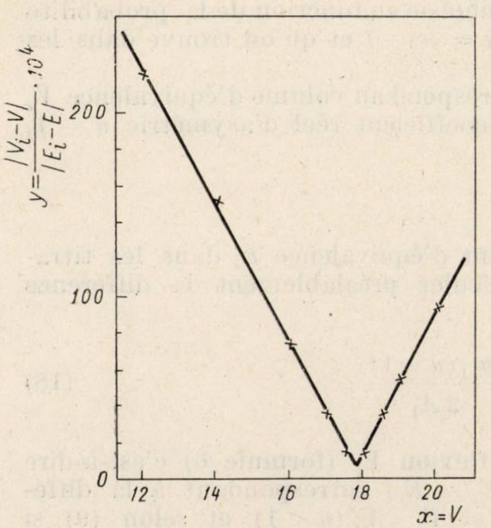


Fig. 2. — Linéarisation de la courbe du titrage potentiométrique de 20 ml $H_2SO_4$ 0,1 $n$ + 50 ml $H_2O$ à NaOH 0,1 $n$. Electrode indicatrice : électrode d'hydrogène.

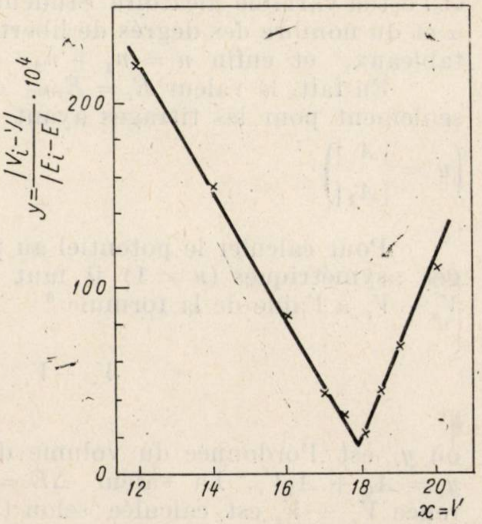


Fig. 3. — Linéarisation de la courbe du titrage potentiométrique de 20 ml $H_2SO_4$ 0,1 $n$ + 50 ml $H_2O$ à NaOH 0,1 $n$. Electrode indicatrice : membrane de papier-parchemin—$BaSO_4$.

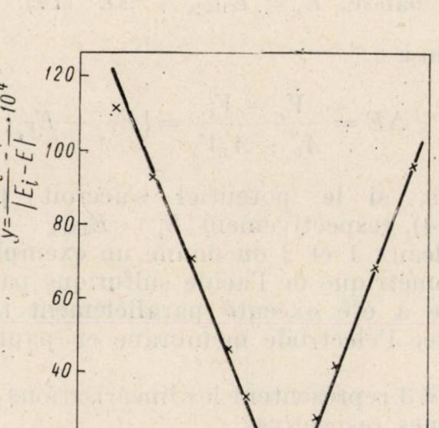


Fig. 4. — Linéarisation de la courbe du titrage potentiométrique de 2 ml $Ce^{4+}$ 0,05 $n$ + + 23 ml $H_2O$ + $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 0,025 $n$. Electrode indicatrice : platine.

*Tableau 1*

**Résultats des calculs pour le titrage potentiométrique de 20 ml $H_2SO_4$ 0,1 *n* + 50 ml $H_2O$ à NaOH 0,1 *n* ($t = 23°$ C) (électrode indicatrice : électrode d'hydrogène)**

| $V$ ml NaOH | $E$ mV | $\frac{\lvert V_i - V_k \rvert}{\lvert E_i - E_k \rvert} \cdot 10^4$ | Résultats | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 367,3 | | $Vi_{H.W} = 17{,}745$ ml | $\Delta E_{-1\%} = 134{,}84$ mV |
| 5 | 377,5 | | $E_i = 656{,}39$ mV | $\Delta E_{+1\%} = 131{,}20$ mV |
| 9 | 384,8 | | $A_0 = 675{,}11$ | $\Delta E_{\pm 1\%} = 266{,}04$ mV |
| 12 | 396,7 | 221,22 | $A_1 = -37{,}60$ | $\frac{\Delta E_{-1\%}}{\Delta E_{+1\%}} = 1{,}02 = u$ |
| 14 | 410,7 | 152,42 | $A_0' = -\ 697{,}15$ | |
| 16 | 422,3 | 74,54 | | |
| 17 | 449,8 | 36,06 | $A_1' = 39{,}57$ | $\overline{E}_{100\%} = 661{,}46$ mV |
| 17,5 | 491,0 | 14,81 | $V_i = 17{,}782$ ml | $n_1 + n_2 = 8$ |
| 18 | 839,4 | 13,93* | $u = \frac{\lvert A_1' \rvert}{\lvert A_1 \rvert} = 1{,}05$ | $s_{\overline{E}_{100\%}} = 1{,}54$ mV |
| 18,5 | 868,6 | 35,57 | | |
| 19 | 881,6 | 55,72 | $y_i = 6{,}51$ | $t = 2{,}37,\ \alpha = 0{,}95,\ k = 7$ |
| 20 | 897,7 | 93,44 | $V_e - V_i = 0{,}004$ ml | $E_{100\%} = 661{,}46 \pm 3{,}65$ mV |
| 22 | 911,7 | | $V_e = 17{,}786$ ml | $E_e = 667{,}74 \pm 3{,}65$ mV |

* Valeur exclue du calcul de la variation $\Delta E$.

*Tableau 2*

**Résultats des calculs pour le titrage potentiométrique de 20 ml $H_2SO_4$ 0.1 *n* + 50 ml $H_2O$ à NaOH 0.1 *n* ($t = 23°$C) (électrode indicatrice: membrane de papier-parchemin – $BaSO_4$)**

| $V$ ml NaOH | $E$ m $V$ | $\frac{\lvert V_i - V_k \rvert}{\lvert E_i - E_k \rvert} \cdot 10^4$ | Résultats | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 587,3 | | $Vi_{H.W} = 17{,}695$ ml | $\Delta E_{-1\%} = 78{,}64$ mV |
| 5 | 576,4 | | $E_i = 278{,}40$ mV | $\Delta E_{+1\%} = 72{,}64$ mV |
| 9 | 561,2 | | $A_0 = 640{,}92$ | $\Delta E_{\pm 1\%} = 151{,}11$ mV |
| 12 | 537,2 | 220,05 | $A_1 = -\ 34{,}96$ | $\frac{\Delta E_{-1\%}}{\Delta E_{+1\%}} = 1{,}08 = u$ |
| 14 | 519,6 | 153,19 | $A_0' = -\ 795{,}85$ | |
| 16 | 479,5 | 84,29 | | |
| 17 | 439,8 | 43,06 | $A'_1 = 45{,}48$ | $\overline{E}_{100\%} = 255{,}67$ mV |
| 17,5 | 343,4 | 30,00* | $V_i = 17{,}861$ ml | $n_1 + n_2 = 7$ |
| 18 | 122,4 | 19,56* | $u = \frac{\lvert A^{`} \rvert}{\lvert A_1 \rvert} = 1{,}30$ | $s_{\overline{E}_{100\%}} = 13{,}55$ mV |
| 18,5 | 96,4 | 44,23 | | |
| 19 | 84,4 | 67,26 | $y_i = 16{,}50$ | $t = 2{,}45,\ \alpha = 0{,}95,\ k = 6$ |
| 20 | 70,3 | 110,70 | $V_e - V_i = 0{,}054$ ml | $E_{100\%} = 255{,}67 \pm 33{,}19$ mV |
| 22 | 64,3 | | $V_e = 17{,}915$ ml | $E_e = 292{,}63 \pm 33{,}19$ mV |
| 25 | 54,2 | | | |
| 29 | 50,2 | | | |

* Valeurs exclues du calcul des variations $\Delta E$.

Le tableau 3 donne un autre exemple de calcul pour le titrage potentiométrique du $Ce^{4+}$ à $Fe^{2+}$. Le titrage a été exécuté en utilisant une électrode indicatrice en platine. La linéarisation de la courbe de titrage est présentée sur la figure 4.

*Tableau 3*

**Résultats du titrage de 2 ml $Ce^{4+}$ 0,05 $n$ + 23 ml $H_2O$ + $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 0,025 $n$ ($t$ = 20°C). Electrode indicatrice: platine**

| $V$ ml $Fe^{2+}$ | $E$ mV | $\frac{\lvert V_i - V_k \rvert}{\lvert E_i - E_k \rvert} \cdot 10^4$ | Résultats | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1241,30 | 130,45* | $V_{i_{H.W}} = 5{,}627$ ml | $\Delta E_{-1\%} = 131{,}33$ mV |
| 1,00 | 1216,05 | 113,94* | $E_i = 809{,}98$ mV | $\Delta E_{+1\%} = 126{,}98$ mV |
| 2,00 | 1197,12 | 93,68 | $A_0 = 146{,}61$ | $\Delta E_{\pm 1\%} = 258{,}32$ mV |
| 3,00 | 1178,62 | 71,26 | $A_1 = -25{,}46$ | |
| 4,00 | 1158,50 | 46,68 | $A_0' = -153{,}85$ | $\frac{\Delta E_{-1\%}}{\Delta E_{+1\%}} = 1{,}03 = u$ |
| 4,50 | 1145,33 | 33,61 | $A_1' = 27{,}76$ | |
| 5,00 | 1127,35 | 19,75 | $V_i = 5{,}645$ ml | $\overline{E}_{100\%} = 803{,}03$ mV |
| 5,25 | 1116,35 | 12,30 | | |
| 5,50 | 1100,28 | 4,36** | $u = \frac{\lvert A_1' \rvert}{\lvert A_1 \rvert} = 1{,}09$ | $n_1 + n_2 = 11$ |
| 5,75 | 551,40 | 4,75** | | $s_{\overline{E}_{100\%}} = 9{,}74$ mV |
| 6,00 | 512,72 | 12,54 | $y_i = 2{,}89$ | |
| 6,50 | 489,60 | 27,25 | $V_e - V_i = 0{,}004$ ml | $t = 2{,}23$, $\alpha = 0{,}95$, $k = 10$ |
| 7,00 | 478,52 | 41,42 | $V_e = 5{,}649$ ml | $E_{100\%} = 803{,}03 \pm 21{,}72$ mV |
| 8,00 | 464,93 | 68,77 | | $E_e = 816{,}50 \pm 21{,}72$ mV |
| 9,00 | 455,50 | 95,15 | | |

* Valeurs exclues du calcul des coefficients $A_0$ et $A_1$.

** Valeurs exclues du calcul des variations du potentiel $\Delta E$.

Revue Roumaine de Chimie. **13**. 1195–1199 (1968)

140

# DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE EN UV DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE *p*-CHLOROPHÉNOXY-ISO-BUTYRIQUE (L'ESTER ÉTHYLIQUE ET LE SEL DE SODIUM) ET SON APPLICATION AUX PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES

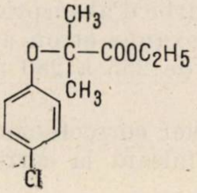
HENRIETTE AFTALION, ROXANDRA SIMIONOVICI et F. M. ALBERT

Institut des Recherches Chimico-Pharmaceutiques, Bucarest, Şos. Vitan 112

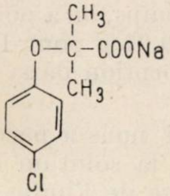
*Reçu le 27 juin 1967*

**On présente des méthodes quantitatives pour le dosage de l'ester éthylique et le sel de sodium de l'acide *p*-chlorophénoxy-iso-butyrique. On a élaboré une méthode de dosage de l'ester éthylique de l'acide *p*-chlorophénoxy-iso-butyrique en fixant la courbe d'absorption en UV et le coefficient d'extinction spécifique en dioxanne à 280 mm. On a élaboré la méthode spectrale en UV pour le *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate de sodium en utilisant comme solvant l'eau. On a établi aussi les méthodes de dosage spectral en UV pour les préparations pharmaceutiques : capsules et comprimés dragéifiés. Les méthodes décrites dans la littérature sont laborieuses et ne peuvent être appliquées aux préparations pharmaceutiques étudiées.**

Le *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate d'éthyle (form. I) et le *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate de sodium (form. II) sont des médicaments à action hypocholestérolémiante.



I



II

Les données analytiques trouvées dans les revues de spécialité pour le produit I sont très réduites.[1] Elles ont été vérifiées en ce qui concerne les caractéristiques incluses dans le prospectus de la maison productrice.[2] Pour le produit II on n'a trouvé aucune donnée analytique.

---

[1] M. Melandri, A. Buttini et P. Galimberti, *Boll. Chim. Farm.*, **102**, 777 (1963).

[2] Prospectus Atrômid et Atromid S., Imperial Chemical Industries Ltd., 1963, Pharmaceuticals Div. Wilmstow Cheshire.

Nos études portent sur le produit I, particulièrement la solution huileuse administrable en capsules gélatineuses. Dans ce cas, la substance active est diluée 1 : 1 avec de l'huile végétale et c'est pourquoi la méthode (l'hydrolyse alcaline) recommandée par le laboratoire qui produit cette substance n'a pu être appliquée.

Nous avons étudié le dosage spectral en UV, en utilisant comme solvant l'éthanol. La courbe d'absorption de la solution alcoolique présente un maximum à 227 nm, mais dans le domaine de ce maximum on remarque une interférence appréciable de l'huile végétale.

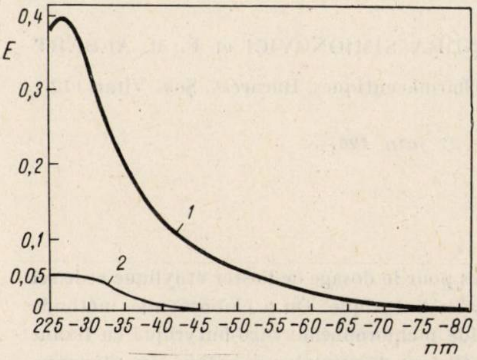


Fig. 1. — Courbe d'absorption des solutions 0,001 % dans l'éthanol :

*1*, *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate d'éthyle; *2*, huile végétale.

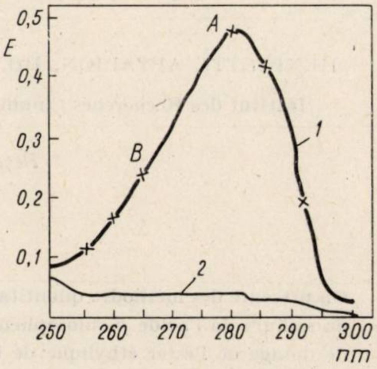


Fig. 2. — Courbe d'absorption des solutions 0,01 % dans le dioxanne :

*1*, *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate d'éthyle; *2*, huile végétale.

En étudiant l'absorption de I en divers milieux, nous avons constaté que, en utilisant le dioxanne, la courbe présente un maximum à 280 nm. L'aspect de la courbe a permis d'apprécier la valeur $E_{280}/2$ dans le domaine des longueurs d'ondes plus courtes. On a établi que la valeur de l'absorptivité à 280 nm pour une solution 0,01 g pour 100 ml de dioxanne est de $E = 0,48$ et à 265 nm $E = 0,24$.

En même temps, on a poursuivi la courbe d'absorption d'une solution d'huile végétale 0,01 g pour 100 ml de dioxanne et on a constaté que le coefficient d'absorption dans le domaine de 255 à 280 nm a une valeur constante.

C'est ce qui nous a permis d'apprécier correctement le contenu de principe actif de la solution huileuse en faisant la correction nécessaire pour l'interférence de l'huile.

D'après les absorptivités à deux longueurs d'onde $E_{280} = A$ et $E_{265} = B$ on déduit la valeur réelle de l'absorptivité du produit par la formule

$$E_{\text{corrigée}} = 2\,(A - B)$$

La méthode présente maints avantages :

*a.* utilise un solvant approprié pour la dissolution de l'huile utilisée à la fabrication des capsules ;

*b.* supprime l'interférence de l'huile qui n'est pas négligeable.

La méthode a été vérifiée sur un mélange préparé dans nos laboratoires, les proportions des composants étant les mêmes que celles indiquées dans la formule.

On a déterminé les coefficients d'absorption des solutions ayant une concentration de 0,01 g pour 100 ml.

Les valeurs sont indiquées au tableau 1.

L'erreur ne dépasse pas ± 4%.

*Tableau 1*

**Absorptivités trouvées et corrigées des solutions huileuses 0,01 %**

| Nombre d'essai | Absorptivités | | | | Différence | Erreur % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Théorie | Trouvé | | Corrigé | | |
| | | 280 nm | 265 nm | | | |
| 1 | 0,48 | 0,52 | 0,285 | 0,47 | −0,01 | −2,1 |
| 2 | 0,49 | 0,53 | 0,275 | 0,51 | +0,02 | +4,1 |
| 3 | 0,48 | 0,51 | 0,28 | 0,46 | −0,02 | −4,1 |
| 4 | 0,50 | 0,54 | 0,29 | 0,50 | 0 | — |
| 5 | 0,48 | 0,52 | 0,28 | 0,48 | 0 | — |
| 6 | 0,47 | 0,51 | 0,27 | 0,48 | +0,01 | +2,1 |

Le produit II a été étudié par analyse élémentaire et pour le dosage on a établi une méthode protométrique dans de l'acide acétique anhydre à l'aide de l'acide perchlorique 0,1 N en présence de l'indicateur cristal violet.

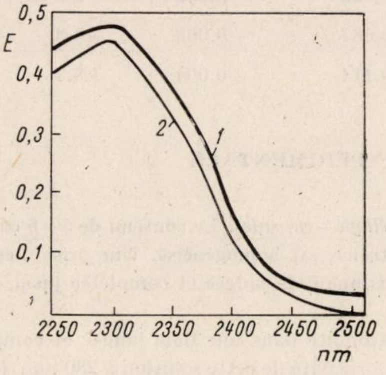


Fig. 3. — Courbe d'absorption des solutions aqueuses 0,001 % : 1, *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate de sodium; 2, même substance en dragées.

Du point de vue qualitatif le produit a été identifié par l'aspect de la courbe d'absorption en UV en solution aqueuse, dans la région de 225 nm à 255 nm. La courbe d'absorption présente un maximum à 230 nm avec la valeur

$$E^{1\%}_{1\,\mathrm{cm}} = 490.$$

C'est cette caractéristique qui a été utilisée pour le dosage du principe actif des comprimés dragéifiés à 0,24 g, où le produit II est associé avec des excipients rencontrés habituellement dans les comprimés dragéifiés : polyvinylpyrrolidone, lactose, carboxyméthylcellulose sodique, stéarate de magnésium en proportion de 1 : 4.

Le dosage par protométrie en milieu anhydre n'est pas indiqué n'étant pas spécifique à cause de l'interférence des autres constituants présents à titre d'excipient.

Par la technique utilisée pour identifier la substance II on a vérifié le comportement des excipients dans les conditions établies et on a constaté que les excipients n'interfèrent pas la détermination.

La méthode a été vérifiée sur quelques échantillons de comprimés dragéifiés préparés dans nos laboratoires. On fait dissoudre la substance à doser dans de l'eau distillée, on ajoute de l'eau de façon à obtenir une concentration approximative de 0,001 g pour 100 ml.

Les valeurs sont indiquées au tableau 2.

L'erreur ne dépasse pas ± 4%.

*Tableau 2*

**Résultats obtenus pour les comprimés dragéifiés**

| Nombre d'essai | Prise d'essai (g) | Trouvé (g) | Différence | Erreur % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,105 | 0,109 | +0,004 | +3,8 |
| 2 | 0,110 | 0,110 | 0 | — |
| 3 | 0,095 | 0,093 | −0,002 | −2,1 |
| 4 | 0,090 | 0,087 | −0,003 | −3,3 |
| 5 | 0,110 | 0,114 | +0,004 | +3,7 |

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Le* p-*chlorophénoxy-iso-butyrate d'éthyle—capsules.* Le contenu de 5—6 capsules, représentant un échantillon moyen du lot à contrôler, est homogénéisé. Une prise d'essai d'environ 0,50 g, exactement pesée, est introduite dans une fiole jaugée et complétée jusqu'à 25 ml avec du dioxanne.

Un ml de la solution obtenue est introduite dans une fiole jaugée et complétée jusqu'à 100 ml avec du dioxanne. On détermine l'absorptivité de cette solution à 280 mm (A) et 265 mm (B) dans une cuve de 1 cm par rapport au solvant qui est le dioxanne et à une solution étalon de *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate d'éthyle 0,01 g pour 100 ml de dioxanne, à la longueur d'onde 280 nm ($E_e$).

Absorptivité corrigée $_{280} = 2(A - B) = E_p$

Le contenu de principe actif $\% = 50\ E_p/E_e$

2. *Le* p-*Chlorophénoxy-iso-butyrate de sodium—comprimés dragéifiés.* 6—8 comprimés dragéifiés représentant un échantillon moyen du lot à contrôler sont lavés à l'eau distillée pour enlever l'excipient sucré.

On les fait sécher dans du papier à filtre, et en étuve à 105°, pendant 15—20 minutes. On établit le poids moyen des comprimés et on les fait pulvériser.

Une prise d'essai, exactement pesée, de poudre de comprimés renfermant 0,100 g de principe actif est introduit dans une fiole jaugée de 100 ml et on complète jusqu'au signe avec de l'eau distillée.

On filtre avec un filtre sec dans une fiole conique sèche, on jette 30—40 ml du filtrat.

Un ml de la solution claire obtenue est introduite dans une fiole jaugée et completée jusqu'à 100 ml d'eau distillée. On détermine l'absorptivité à 250 nm dans une cuve de 1 cm, par rapport à l'eau ($E_p$) et à une solution aqueuse étalon de *p*-chlorophénoxy-iso-butyrate de sodium 0,001 ($E_e$) pour 100 ml. Le contenu de substance active par comprimé est : 0,24 $E_p/E_e$.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1195—1199 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1201–1205 (1968)

# KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES $Fe^{2+}$ MIT PHOSPHOMOLYBDOWOLFRAMSÄURE

A. ŞUTEU und CARMEN MANIU

von der Chemischen Fakultät der ,,Babeş-Bolyai'' Universität
Cluj, str. Arany János, 11

*Eingegangen am 30. November 1967*

Vorliegende Arbeit stellt eine neue kolorimetrische Bestimmungsmethode des $Fe^{2+}$ mit Phosphomolybdowolframsäure dar, wobei Mo zu niedrigeren Wertigkeiten reduziert wird. Es wurde festgestellt, daß die aus der Reduktion der Phosphomolybdowolframsäure mit $Fe^{2+}$ entstehende blaue Färbung zwischen $8.10^{-1}$—40 µg $Fe^{2+}$/ml dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt (bei pH zwischen 2 und 4 in Anwesenheit von 10 ml 2%iger NaF-Lösung).
Es wurde die Absorptionskurve der blauen Verbindung bestimmt. Für die Kolorimetrie empfiehlt sich ein Rotfilter von 725 mµ.

Verschiedene Autoren haben zu analytischen Zwecken eine Lösung benützt, die durch Sieden eines Gemisches von $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, $H_3PO_4$ und $Na_2WO_4$ in verschiedenen Verhältnissen erhalten wurde, ohne dabei die Zusammensetzung der sich bildenden Verbindungen zu kennen. Dieses Reagens nennt man Folin-Denis-Reagens, [1] nach den ersten Autoren die es benützten.

Berg [2] benützt dieses Reagens für die indirekte kolorimetrische Bestimmung des $Tl^+$, das mit Thionalid ausfällt; nachher wird die blaue Lösung kolorimetriert, welche durch Reduktion der Heteropolysäure aus dem Folin-Denis-Reagens mit dem, dem ausgefällten Tl entsprechenden, Thionalid entsteht.

Teitelbaum [3] beschreibt mehrere indirekte Methoden zur kolorimetrischen Bestimmung von $Bi^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$ wobei die Kationen mit 8-Oxychinolin ausgefällt werden. Die blaue Lösung, die bei der Reduktion der Heteropolysäure durch 8-Oxychinolin entsteht, wird kolorimetriert. In derselben Weise bestimmte Youhimatsu [4] indirekt das ($Co^{2+}$).

Das Folin-Denis-Reagens kann nicht als eine einzige Phosphomolybdowolframsäure angesehen werden, weil es verschiedene Phosphomolybdowoframanionen, mit Mo und W in verschiedenen Verhältnissen, enthalten kann. Außerdem kann es auch verschiedene Quantitäten von Phosphomolybdänsäure und Phosphowolframsäure enthalten.

---

[1] G. Folin und W. Denis, *J. Biol. Chem.*, **12**, 239 (1912).
[2] R. Berg, E. Fehvenkamp und W. Roelleng, *Mikrochem. J.*, **44**, 5 (1936).
[3] M. Teitelbaum, *Z. analyt. Chem.*, **82**, 366 (1930).
[4] Y. Youhimatsu, *J. Exper. Med.*, **15**, 355 (1930).

Die Phosphomolybdowolframsäure wurde zum erstenmal von Kokorin[5] synthetisiert. Ebenfalls Kokorin[6] zeigte, daß diese Säure ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als die Phosphomolybdänsäure bzw. -wolframsäure. Um diese Eigenschaft zu benützen, haben wir versucht $Fe^{2+}$ kolorimetrisch zu bestimmen. Die Phosphomolybdowolframsäure wird von $Fe^{2+}$ in saurem Medium zu einer blauen Verbindung reduziert. In vorliegender Arbeit haben wir versucht die Bedingungen zu bestimmen, bei welchen die $Fe^{2+}$-Menge von der Intensität der Farbe linear abhängt.

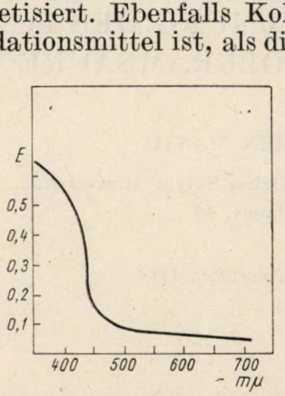


Abb.1. — Die Absorptionskurve der Phosphomolybdowolframsäure (oxydierte Form).

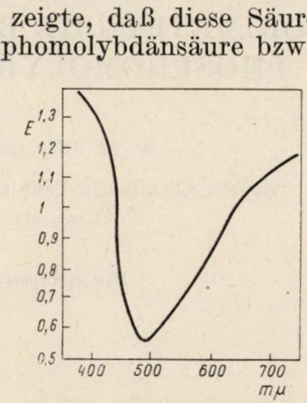


Abb.2. — Die Absorptionskurve der Phosphomolybdowolframsäure (reduzierte Form).

Die Phosphomolybdowolframsäure hat eine schwach gelbe Farbe (in ihrer oxydierten Form); die Absorptionskurve (Abb. 1) wurde bei einer Konzentration von $1{,}6.10^{-3}$ Mol/l bestimmt.

Die Absorptionskurve für die reduzierte Form wurde für eine Konzentration von $4.10^{-6}$ Mol/l bestimmt nachdem man der Lösung $Fe^{2+}$ im Überschuß zugesetzt hat (2 mg $Fe^{2+}$).

Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich, absorbiert nur die reduzierte Form bei größeren Wellenlängen als 500 mμ. Es wurde mit einem Pulfrich Photometer gemessen.

Im pH-Bereich 1,5—4,5 erreicht die Extinktion ein Maximum und bleibt ungefähr konstant. Man verwendet dabei 25 ml Lösung, welche 0,4 mg $Fe^{2+}$ und 5 ml 2%ige Phosphomolybdowolframsäure enthält. Bei pH = 4,5 beginnt $Fe(OH)_3$ auszufallen. Um dieses zu verhindern wird $Fe^{3+}$ mit Weinsäure komplexiert. Um die Empfindlichkeit zu vergrößern, wurde der Einfluß verschiedener Mengen von NaF auf die Extinktion bestimmt.

Die Extinktion ist von der NaF-Menge sehr stark abhängig, erreicht jedoch einen Maximalwert und bleibt konstant. Für eine Lösung $Fe^{2+}$ mit 0,4 mg/25 ml wird dieses Maximum durch einen Zusatz vom 10 ml 2%-iger NaF-Lösung erreicht.

---

[5] A. I. Kokorin und N. A. Polotbenova, *Zhur. obshchei Khim.*, **26**, 3 (1956).

[6] A. I. Kokorin, *Nauchn. Doklady Vysshei Shkoly, Khim. i khim. Tekhnol.*, **3**, 475 (1958)

Dieses wird dadurch erklärt, daß $F^-$ $Fe^{3+}$ komplexiert und daß das System $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ reduzierende Wirkung hat.

Die Farbe der Lösung erreicht sofort nach dem Vermischen der Lösungen eine Beständigkeit, wobei man nach 5 Minuten kolorimetrieren kann. Die Extinktion bleibt sogar nach 49 Stunden dieselbe (pH = 1,5 — 4,5). Weiterhin wurde die minimale Menge von Phosphomolybdowolframsäure bestimmt, um 1,5 mg $Fe^{2+}$/25 ml vollständig zu oxydieren.

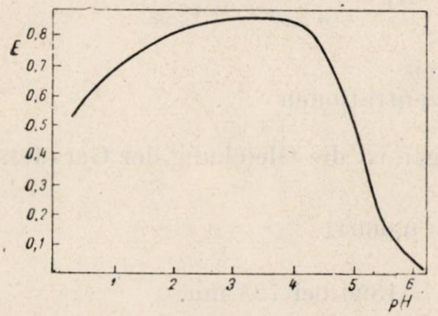


Abb.3. — Extinktion in Abhängigkeit vom pH-Wert.

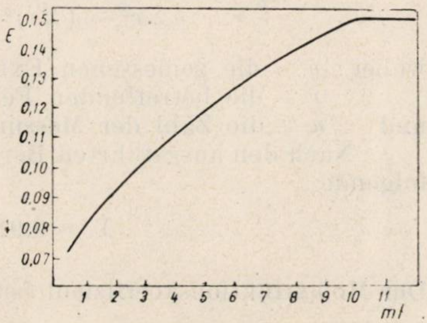


Abb. 4. — Extinktion in Abhängigkeit von der Menge der dazugegebenen NaF-Lösung.

Zu diesem Zweck wurde die Extinktion der betreffenden Lösung (nach einer Zugabe von 10 ml 2%iger NaF-Lösung und bei pH = 3) mit verschiedenen Mengen von 2%iger Phosphomolybdowolframsäure bestimmt. Die Extinktion erreicht einen konstanten Maximalwert bei 5 ml Heteropolysäure.

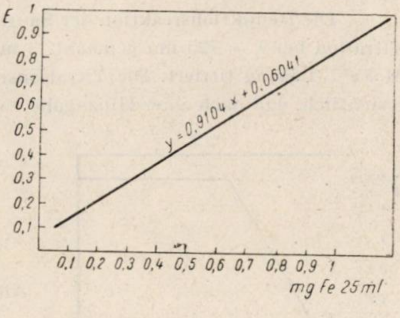


Abb. 5. — Abhängigkeit der Extinktion von $Fe^{2+}$/25 ml Lösung.

Die experimentellen Bedingungen der Maximalextinktion kennend, wurde der Bereich untersucht, in welchem das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist. Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß die Extinktion linear von $Fe^{2+}$ abhängt, wenn die Konzentration zwischen 0,02 —1 mg $Fe^{2+}$/25 ml liegt. Es wurde mit einem Photokolorimeter FEK —M gemessen ($\lambda$ = 725 m$\mu$).

Um Interpolationsschwierigkeiten und zufällige Fehler auszuschließen, wurde die Gleichung der wahrscheinlichsten Geraden durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

$$Y = A_0 + A_1 X$$

$$A_0 = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x \Sigma xy}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad A_1 = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

wobei : $y$ = die gemessenen Extinktionen
$x$ — die betreffenden $Fe^{2+}$-Konzentrationen
und $n$ — die Zahl der Messungen.

Nach den ausgeführten Berechnungen ist die Gleichung der Geraden folgende :

$$Y = 0{,}9104\, X + 0{,}06041.$$

Der Molextinktionskoeffizient beträgt $\varepsilon = 1390$ bei 725 mμ.

## ARBEITSWEISE

Die Probe mit 0,02—1 mg $Fe^{2+}$, wird in einen 25 ml-Meßkolben gebracht, man gibt 5 ml 2%ige Phosphomolybdowolframsäure, 10 ml 2%ige NaF-Lösung dazu, man gewährleistet mit etwas $H_2SO_4$ einen pH-Wert zwischen 2 und 4 und füllt mit dest. Wasser auf. Nach 5 Min. wird in einer 1 cm Kuvette bei 725 mμ photometriert.

Die Bestimmung ist unmöglich in Gegenwart von anderen Reduktionsmitteln wie $Sn^{2+}$, $Sb^{3+}$, $As^{3+}$ usw., die ihrerseits die Heteropolysäure reduzieren und mit ihr blaue Verbindungen geben.

Die Phosphomolybdowolframsäure wurde nach Kokorin synthetisiert, analysiert und es wurde dabei gefunden, daß ihre Zusammensetzung der Formel $H_3[PMo_6W_6O_{40}].13H_2O$ entspricht.

Die Reduktionsreaktion der Säure $H_3[PMo_6W_6O_{40}]$ mit $Fe^{2+}$ wurde durch photometrische Titration bei $\lambda = 725$ mμ gemacht. 3 ml Säure $H_3[PMo_6W_6O_{40}]10^{-3}$ M wurden mit einer $10^{-2}$ M $Fe^{2+}$ Lösung titriert. Die Titrationsresultate sind in Abb. 6 wiedergegeben. Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß nach einer Hinzugabe von 0,6 ml $Fe^{2+}$ $10^{-2}$ M die Extinktion konstant bleibt.

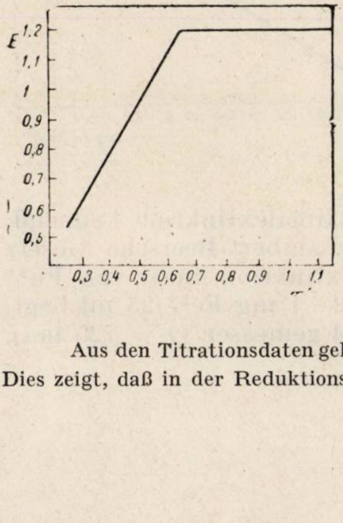


Abb. 6. — Die photometrische Titration von 3 ml Säure $H_3[PMo_6W_6O_{40}]$ $10^{-3}$ M mit $Fe^{2+}$ $10^{-2}$ M.

Aus den Titrationsdaten geht hervor, daß einem Mol Säure 2 Iongramm $Fe^{2+}$ entsprechen. Dies zeigt, daß in der Reduktionsreaktion mit $Fe^{2+}$, 2 $Mo^{6+}$ zu $Mo^{5+}$ reduziert wurden

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß die Säure mit der Zusammensetzung $H_3[PMo_6W_6O_{40}] \cdot 13 H_2O$ in Anwesenheit von $Fe^{2+}$ zu einer blauen, löslichen Komplexverbindung mit einem Molextinktionskoeffizienten $\varepsilon = 1390$ bei 725 mμ reduziert werden kann.

Diese blaue Verbindung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz in einem Konzentrationsbereich von 0,02 –1 mg $Fe^{2+}$/25 ml. Die Farbintensität verändert sich nicht in 48 Stunden, und deshalb ist sie für kolorimetrische Bestimmungen sehr geeignet.

## ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß die Säure mit der Zusammensetzung $H_7[PMo_8V_4O_{40}] \cdot 13\,H_2O$ in Anwesenheit von $Fe^{2+}$ zu einer blauen, löslichen Komplexverbindung mit einem Molextinktionskoeffizienten ε = 1200 bei 725 mμ reduziert werden kann.

Diese blaue Verbindung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz in einem Konzentrationsbereich von 0,02–1 mg $Fe^{2+}$ [illegible]. Die Farbintensität verändert sich nicht für 48 Stunden, und deshalb ist sie für kolorimetrische Bestimmungen sehr geeignet.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1207–1214 (1968)

# INFLUENCE DE LA NON-SATURATION DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE SUR LES PROPRIÉTÉS DE QUELQUES COLLOÏDES ÉLECTROLYTIQUES D'ASSOCIATION. II

|E. ANGELESCU| et GEORGETA POPESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie, Secteur des Colloïdes, Bucarest,
Spl. Independenţei, 89

*Reçu le 8 avril 1968*

Les auteurs ont étudié la viscosité et la conductibilité électrique des solutions de linolénate de sodium, en diverses conditions expérimentales. Ont été variés les facteurs suivants : la concentration, la température et l'adjonction des substances polaires (*o*-crésol, cyclohexanol, α-naphtol), ainsi que des substances non polaires (cyclohexane, toluène). On n'a observé que des différences quantitatives entre les savons à une, deux et trois doubles liaisons dans la molécule. On a discuté les résultats expérimentaux en tenant compte que, en modifiant le degré de lyophilie du savon, l'augmentation de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée peut produire des modifications dans la structure des micelles.

Nos recherches antérieures concernant l'influence exercée par la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur la structure micellaire des colloïdes électrolytiques d'association [1–4] montrent que celle-ci accentue l'augmentation du caractère lyophile. On a constaté par exemple quelques divergeances quantitatives entre les propriétés des deux isomères géométriques : l'oléate et l'élaïdate de sodium. [3] L'introduction de la deuxième double liaison dans la chaîne hydrocarbonée de la molécule du linoléate de sodium détermine une augmentation encore plus accusée de son caractère lyophile, en comparaison du savon à une seule double liaison (oléate), mais on n'a pas constaté des différences qualitatives entre le comportement des deux savons non saturés. [4]

Dans ce travail nous avons étudié le savon avec la même longueur de la chaîne hydrocarbonée ($C_{18}$), mais avec trois doubles liaisons : le linolénate de sodium. Nous avons déterminé la variation de la viscosité et la conductibilité électrique des solutions de linolénate de sodium de différentes concentrations et à différentes températures, en absence et en pré-

---

[1] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 187 (1959).

[2] G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 465 (1958).

[3] E. Angelescu et G. Popescu, « Proceedings of The IV International Congress on Surface Substances, Brussels Sept. 1964 ». Vol. **4**, 641 (1967).

[4] E. Angelescu et G. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1389 (1966).

sence des substances polaires : cyclohexanol, *o*-crésol, α-naphtol, ainsi que non polaires : cyclohexane, toluène.

Le linolénate de sodium a été préparé à partir de l'acide linolénique pur *Schuchardt* et du NaOH *p.a.* Merck. Les substances ont été purifiées par la distillation et caractérisées par l'indice de réfraction. La concentration du savon a été exprimée en moles par 1 kg de solution et la concentration des substances ajoutées en grammes par 100 g de solution.

Comme d'habitude, on a mesuré la viscosité des solutions à l'aide d'un viscosimètre Ostwald avec une précision de ±1% et la conductibilité électrique par la méthode de Kohlrausch avec une précision de ±0,4%.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

### *Comportement viscosimétrique*

Dans des recherches antérieures E. Angelescu, seul ou avec des collaborateurs,[5-8] a montré que pour les systèmes savon-crésol-eau la variation de la viscosité est bien caractéristique, la courbe présentant au commencement un maximum de viscosité et ensuite une variation linéaire. La présence du maximum de viscosité indique l'existence des particules colloïdales assez grandes dans la solution qui, par la solvatation, peuvent influencer la viscosité ; la variation linéaire de la viscosité indique l'absence de telles dispersions micellaires. On a montré également [9-10] que les facteurs qui modifient le caractère lyophile du savon modifient aussi ce maximum.

Dans la figure 1 nous avons donné les résultats concernant la variation de la viscosité relative des solutions de linolénate de sodium, de différentes concentrations, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol, à 30°. De même que dans le cas du linoléate de sodium, [4] on constate une variation linéaire de la viscosité pour la solution de concentration 0,2 M, une tendance de maximum pour la solution 0,3 M et un maximum bien accusé pour la solution 0,4 M.

Le domaine de concentration 0,2 – 0,3 M apparaît aussi dans ce cas comme un domaine de concentration critique. En effet, en mesurant la concentration critique micellaire par la méthode conductométrique, c'est-à-dire en déterminant la variation de la conductibilité électrique en fonction de la racine carrée de la concentration (fig. 2), nous avons trouvé la valeur de 0,25 moles/kg (de même que dans le cas du linoléate [4]).

Il paraît que la méthode conductométrique n'est pas suffisamment sensible pour établir une différence entre les concentrations critiques micellaires de deux savons non saturés.

L'apparition du maximum de viscosité dans la solution de linolénate de sodium de concentration 0,3 M, est en concordance avec la détermi-

---

[5] E. Angelescu et D. M. Popescu, *Kolloid-Z.*, **51**, 247, 336 (1930).

[6] E. Angelescu «Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada, Madrid, 1934». Vol. 2, 506.

[7] E. Angelescu, « Atti de X Congresso Internazionale di Chimica, Roma ». **2**, 77 (1938).

[8] E. Angelescu et Viorica Ciortan, *Kolloid-Z*, **82**, 164 (304) (1938) ; **89**, 47 (1939).

[9] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 447 (1961).

[10] E. Angelescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **7**, 21 (1962).

nation de la c.m.c. (critical micelle concentration), en indiquant que le phénomène se produit dans un domaine de concentration supérieure à la concentration critique micellaire.

Pour mettre mieux en évidence l'influence exercée par l'augmentation du degré de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur le maximum de viscosité produit par l'adjonction de crésol, dans la figure 3 nous avons représenté comparativement la variation de la viscosité des solutions 0,4 M d'oléate (c. *1*), de linoléate (c. *2*) et de linolénate de sodium (c. *3*), à 50°.

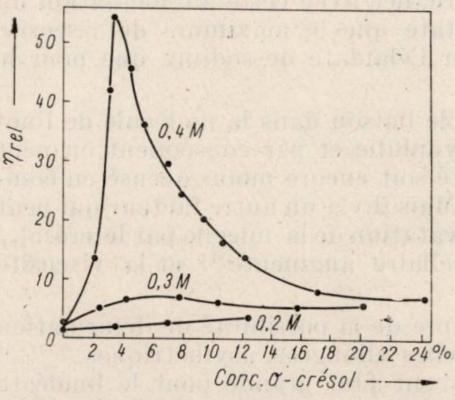


Fig. 1. — Variation de la viscosité relative des solutions de linolénate de sodium 0,2, 0,3 et 0,4 M, en fonction de la concentration de l'-*o*-crésol ; température = 30°.

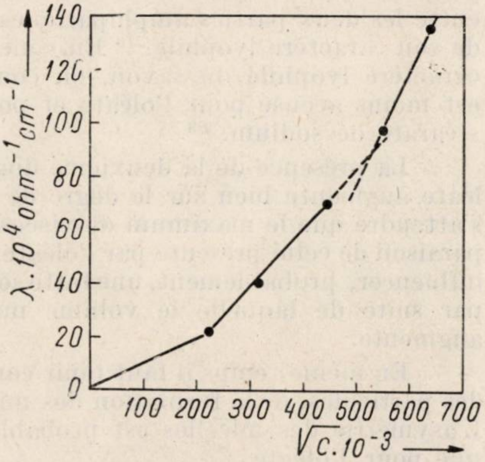


Fig. 2. — Variation de la conductibilité électrique des solutions de linolénate de sodium, en fonction de la racine carrée de la concentration ; température = 30°.

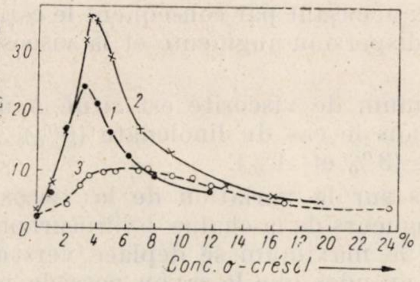


Fig. 3. — Variation de la viscosité relative des solutions 0,4 M, d'oléate de sodium (c.*1*), de linoléate de sodium (c. *2*) et de linolénate de sodium (c. *3*), en fonction de la concentration de l'*o*-crésol ; température = 50°.

En comparaison du savon à une double liaison, on constate que par l'introduction de la deuxième double liaison dans la molécule de linoléate le maximum de viscosité augmente et par l'introduction de la troisième double liaison dans la molécule de linolénate le maximum diminue. Donc, le maximum de viscosité produit par l'adjonction de crésol croît dans l'ordre

$$\text{linolénate} < \text{oléate} < \text{linoléate}$$

Pour expliquer ce comportement il faut tenir compte d'une part de la différence de structure entre les molécules des trois savons et d'autre part des facteurs qui peuvent influencer la viscosité du système.

Il est bien établi que l'introduction d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée du savon détermine une augmentation de l'énergie libre de celle-ci, ayant comme conséquence une diminution du contraste entre les deux parties amphipatiques de la molécule et une augmentation de son caractère lyophile. [10] En concordance avec cette augmentation du caractère lyophile du savon, on constate que le maximum de viscosité est moins accusé pour l'oléate et pour l'élaïdate de sodium que pour le stéarate de sodium. [9,3]

La présence de la deuxième double liaison dans la molécule de linoléate augmente bien sûr le degré de lyophilie et par conséquent on peut s'attendre que le maximum de viscosité soit encore moins accusé en comparaison de celui présenté par l'oléate. Mais il y a un autre facteur qui peut influencer, probablement, une forte solvatation de la micelle par le crésol, [4] par suite de laquelle le volume micellaire augmente [11] et la viscosité augmente.

En même temps il faut tenir compte de la possibilité de déformation des particules, de la formation des micelles allongées, asymétriques. [3, 11–16] L'asymétrie des micelles est probablement plus grande pour le linoléate que pour l'oléate.

L'introduction de la troisième double liaison dans la molécule de linolénate détermine une diminution encore plus grande du contraste entre les deux parties amphipatiques de la molécule, en augmentant la solubilité dans le milieu de dispersion et en accusant par conséquent le caractère lyophile du système. Le degré de dispersion augmente et la viscosité diminue.

On remarque aussi que le maximum de viscosité est situé à une concentration plus grande du crésol dans le cas du linolénate (6%), en comparaison de l'oléate et du linoléate (3% et 4%).

Nos recherches antérieures faites sur la variation de la viscosité des solutions de savons à différentes longueurs de la chaîne hydrocarbonée nous ont conduit à la conclusion que le maximum se déplace vers des concentrations du crésol d'autant plus grandes que le savon possède une chaîne d'atomes de C plus courte (qu'il est plus soluble). [17] Nous avons expliqué le mécanisme de ce déplacement de la façon suivante : à mesure que les micelles deviennent plus petites, une concentration plus grande du crésol est nécessaire pour faire apparaître l'augmentation de la viscosité correspondant au maximum. De même, dans le cas du linolénate de sodium il est possible que la grandeur des particules intervienne aussi. A cause de la solubilité plus grande, respectivement du caractère lyophile plus accusé, les micelles sont plus petites et la quantité de crésol correspondant au maximum est plus grande.

---

[11] K. Passinen et P. Ekwall, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1450 (1955) ; **10**, 215 (1956).

[12] W. Philippoff, *Kolloid-Z*, **96**, 255 (1941).

[13] H. B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).

[14] S. Spring et E. Howard, *J. Colloid Sci.*, **9**, 371 (1954).

[15] E. P. Stchipanova, G. Popescu et A. A. Trapeznicov, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 465 (1964).

[16] E. Angelescu et G. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 503 (1966).

[17] G. Popescu, « Thèse », Bucarest, 1961, p. 54.

En ce qui concerne l'influence de la température, on constate que le maximum de viscosité est d'autant plus accusé que la température est plus basse, ce qui confirme les observations antérieures.[10] En effet, à la température de 50°, on obtient un maximum plus aplati (c. *2*, fig. 4), en comparaison de celui obtenu à 30° (c. *1*, fig. 4).

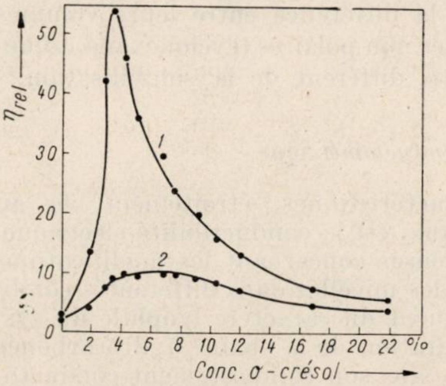


Fig. 4. — Variation de la viscosité relative de la solution de linolénate de sodium, 0,4M, à 30° (c. *1*) et à 50° (c. *2*), en fonction de la concentration de l'*o*-crésol.

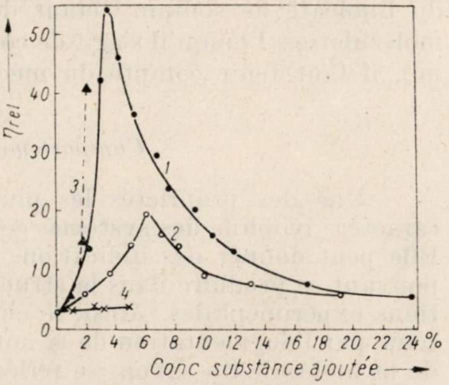


Fig. 5. — Variation de la viscosité relative de la solution de linolénate de sodium 0,4 M, en fonction de la concentration de la substance ajoutée : *o*-crésol (c. *1*), cyclohexanol (c. *2*), α-naphtol (c. *3*), cyclohexane (c. *4*) ; température = 30°.

La variation de la température change la solvatation du savon avec le crésol ; ainsi aux basses températures la solvatation est plus accusée dans la solution ayant des particules plus grandes. Au fur et à mesure que la température augmente, le degré de solvatation diminue et par suite le maximum devient moins accusé. D'autre part on sait que si la température augmente il se produit un changement de la constante d'équilibre de l'association micellaire et par conséquent dans le système se trouvent des particules plus petites qui diminuent la viscosité.

Nous avons étudié aussi l'influence des autres composés polaires (cyclohexanol, α-naphtol) et non polaires (cyclohexane, toluène) sur la viscosité de la solution de linolénate de sodium de concentration 0,4 M. Nous avons constaté (fig. 5) que les adjonctions de composés polaires tels que : le crésol (c. *1*) et le cyclohexanol (c. *2*) augmentent la viscosité de la solution en passant par un maximum.

Dans le cas du naphtol (c. *3*), celui-ci détermine une puissante augmentation de la viscosité, mais la quantité de naphtol solubilisée est faible ; on obtient rapidement des systèmes hétérogènes.

Les composés non polaires (cyclohexane, c. *4*) produisent une augmentation légère, linéaire de la viscosité. Nous avons effectué des expériences en présence du toluène mais nous avons obtenu dans ce cas aussi des systèmes hétérogènes à de faibles concentrations (3%). Nous avons obtenu à peu près les mêmes valeurs que dans le cas du cyclohexane, mais on n'a pas obtenu une bonne reproductibilité des résultats.

La différence entre les maximums de viscosité provoqués par le crésol et le cyclohexanol peut être interprétée de la même façon que dans le cas du linoléate de sodium,[4] étant donné la différence entre leurs volumes moléculaires. Lorsqu'il s'agit de composés non polaires (cyclohexane, toluène), il faut tenir compte du mécanisme différent de la solubilisation.[13]

### *Comportement conductométrique*

Une des propriétés les plus caractéristiques, étroitement liée au caractère lyophile des systèmes colloïdaux, est la conductibilité électrique. Elle peut donner des indications précieuses concernant les modifications pouvant se produire dans la structure des micelles dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, le changement du caractère lyophile du système par l'augmentation de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée de la molécule du savon, se réfléchira dans son comportement conductométrique. En effet, nous avons observé des changements dans l'allure des courbes de la conductibilité électrique en fonction de la concentration de l'*o*-crésol ajouté, pour les solutions des savons à une double liaison [3] et à deux doubles liaisons dans la molécule.[4]

Dans le cas des solutions diluées d'oléate de sodium (isomère *cis*) et même dans le cas de celles concentrées — mais étudiées à haute température — la conductibilité électrique augmente en passant par un maximum, comportement observé aussi aux savons saturés (stéarate). Quant aux solutions concentrées et à basses températures, la conductibilité électrique diminue légèrement dès le commencement, en passant par un minimum et ensuite augmente en présentant un maximum. Dans le cas de l'élaïdate de sodium (isomère *trans*) le minimum est plus accusé. [3]

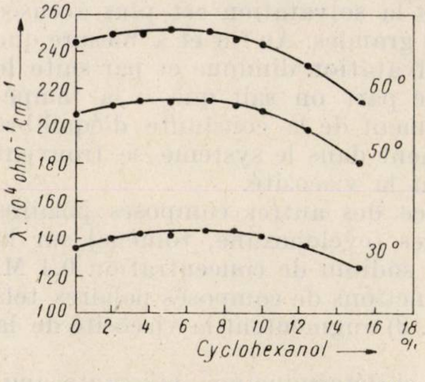


Fig. 6. — Variation de la conductibilité électrique de la solution de linolénate de sodium, 0,4 M, à diverses températures, en fonction de la concentration du cyclohexanol.

Dans le cas des solutions de linoléate de sodium — le savon à deux doubles liaisons dans la molécule — la conductibilité électrique augmente dès les premières adjonctions de l'*o*-crésol, en passant par un maximum. [4]

Maintenant, en étudiant le comportement conductométrique du savon à trois doubles liaisons dans la molécule (linolénate), nous avons constaté que la conductibilité électrique augmente aussi dès que les premières quantités de substances sont ajoutées (fig. 6), passe par un maximum (environ à 7%) pour diminuer ensuite au fur et à mesure que la concentration du produit ajouté croît.

Dans la figure 7 nous avons représenté comparativement les courbes de la variation de la conductibilité électrique, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol, pour les solutions 0,4 M des trois savons non saturés : l'oléate (c. *1*), le linoléate (c. *2*) et le linolénate de sodium (c. *3*).

On remarque que les trois courbes ont presque la même allure, sauf la première partie de la courbe d'oléate (c. *1*), les solutions de linoléate (c. *2*) et de linolénate (c. *3*) présentant de moindres conductibilités mais rapprochées entre elles. En effet, jusqu'au maximum de conductibilité, respectivement jusqu'à la concentration de 7 % de l'*o*-crésol, les courbes *2* et *3* diffèrent faiblement entre elles, la solution du linolénate de sodium présentant une conductibilité un peu plus grande que la conductibilité du linoléate ; le maximum dépassé, les valeurs de la conductibilité des solutions des deux savons s'inscrivent sur la même courbe. Donc, l'augmentation de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée, respectivement du caractère lyophile du système, influe sur la première partie de la courbe de la conductibilité électrique, jusqu'à ce que le maximum est atteint.

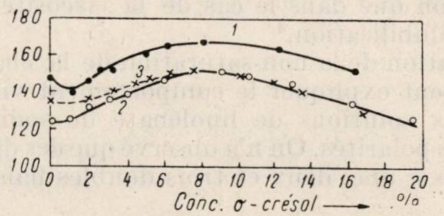


Fig. 7. — Variation de la conductibilité électrique des solutions 0,4M, d'oléate de sodium (c. *1*), de linoléate de sodium (c. *2*) et de linolénate de sodium (c. *3*), en fonction de la concentration de l'*o*-crésol ; température = 30°.

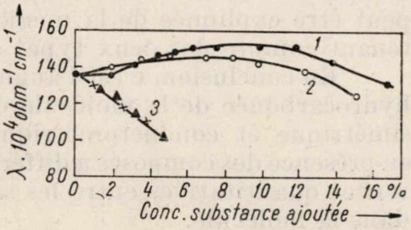


Fig. 8. — Variation de la conductibilité électrique de la solution de linolénate de sodium 0,4 M, en fonction de la concentration de la substance ajoutée : *o*-crésol (c. *1*), cyclohexanol (c. *2*), cyclohexane et toluène (c. *3*) ; température = 30°.

La présence de deux doubles liaisons dans la molécule du linoléate et de trois doubles liaisons dans celle du linolénate, c'est-à-dire de nouveaux centres d'hydrophilie autour desquels s'effectue l'orientation des molécules du crésol, donne la possibilité d'une plus puissante solvatation, comparativement à l'oléate. En conséquence la mobilité des ions micellaires diminue, la conductibilité électrique sera plus petite. Le fait que la conductibilité électrique du linolénate de sodium est un peu plus grande que celle du linoléate, lorsqu'on ajoute de faibles quantités de crésol (c. *2* et *3*), peut être expliqué en tenant compte du degré plus accusé de dispersion et de dissociation pour les micelles de linolénate, en concordance avec son degré plus grand de lyophilie ; en conséquence la conductibilité électrique sera plus petite. A une certaine quantité de crésol (7 %) on obtient une dispersion maximale et la conductibilité électrique devient elle-même maximale ; ensuite la conductibilité diminue à cause de l'effet de la diminution des mobilités des ions, due à la solvatation.

En ce qui concerne l'influence des autres composés étudiés, on remarque — comme prévu — une différence entre les composés polaires et non polaires. Dans la figure 8 nous avons représenté les courbes de la variation de la conductibilité électrique de la solution de linolénate de sodium 0,4 M, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol (c. *1*), du cyclohexanol (c. *2*), du cyclohexane et du toluène (c. *3*), à 30°.

Tandis que le crésol et le cyclohexanol augmentent la conductibilité électrique en passant par un maximum, le cyclohexane et le toluène la diminuent, les valeurs s'inscrivant sur la même courbe. La différence de comportement entre les composés polaires et non polaires correspondants peut être expliquée de la même façon que dans le cas de la viscosité, en tenant compte des deux types de solubilisation.[4]

En conclusion, c'est l'augmentation de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée de la molécule qui peut expliquer le comportement viscosimétrique et conductométrique des solutions de linolénate de sodium, en présence des composés à différentes polarités. On n'a observé que des différences quantitatives entre les savons à une, deux et trois doubles liaisons dans la molécule.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1215–1223 (1968)

# LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE QUELQUES POLYMÈRES PYROLYSÉS

D. A. ISĂCESCU, TH. DELEANU, V. GHEORGHIU et N. GEORGESCU

Centre de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest, str. Galaţi, 31

*Reçu le 3 août 1967*

On présente une installation de mesure des grandes résistances, jusqu'à $10^{12}\ \Omega$ pour l'étude de la conductibilité électrique des polymères. A l'aide de cette installation on a étudié la conductibilité électrique des polymères pyrolysés de la mono- et diméthylol-urée en comparaison de la conductibilité électrique du polyacrylonitrile pyrolysé dans les mêmes conditions. La résistance des polymères de la mono- et diméthylol- urée est supérieure à $10^{12}\ \Omega$ jusqu'à la température de 150° d'où la possibilité de leur utilisation comme isolants pour des températures relativement élevées.

## INTRODUCTION

La possibilité de préparer des semi-conducteurs ayant des applications techniques très variées[1,2] a déterminé l'étude de la conductibilité électrique des polymères.

Dès le début on a posé le problème des structures les plus favorables pour obtenir des propriétés semi-conductrices convenables.

La plupart des auteurs affirment que l'état cristallin avancé et l'orientation des chaînes constituent des prémisses favorables à la conduction électrique qui peut atteindre des valeurs importantes.[3-6] Par exemple l'anthracène amorphe a une résistance de $10^{15}\ \Omega$ cm,[7] tandis que le monocristal de l'anthracène a une résistance de $10^{8}\ \Omega$ cm[8] seulement à la tem-

---

[1] H. A. Pohl, I. A. Bornmann et W. Itoh, « Organic semiconductors », ed. J. J. Brophy and J. W. Buttrey, 1962, New York, John Wiley, p. 142.

[2] H. A. Pohl, « Organic semiconductors », Ed. J. J. Brophy and J. W. Buttrey, 1962 New York, John Wiley, p. 134.

[3] W. O. Baker, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1963 (1963).

[4] A. V. Topchiev, V. V. Korshak, U. A. Popov et L. D. Rosenstein, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1305 (1963).

[5] V. V. Korshak, S. L. Sosin et A. M. Sladkov, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1315 (1963).

[6] A. V. Airapetiantz, R. M. Voitenko, B. E. Davydov et B. A. Krentzek, *J. Polymer Sci. C.*, **4**, 1327 (1963).

[7] O. H. Leblanc «Organic semiconductors», Ed. J. J. Brophy and J. W. Buttrey, New York, John Wiley, 1962, p. 21.

[8] B. Barillot et R. Pointeau, *J. Chim. Phys.*, **62**, 559 (1959).

pérature normale. Cette différence paraît anormale ,[9] car, comme il a déjà été mentionné [10] les cristaux des substances organiques présentent de tels arrangements des molécules que leurs spectres ne sont pas distincts des mêmes molécules à l'état gazeux.

Les procédés d'accroissement de la conduction en tensionnant le réseau cristallin, par l'introduction des impuretés à volumes moléculaires différents, ne conduisent pas au cas des cristaux organiques aux mêmes résultats que pour les cristaux inorganiques. Ainsi, on ne peut pas espérer d'obtenir des résultats prometteurs en utilisant les mêmes principes que pour des semi-conducteurs inorganiques.[10]

On considère que l'existence d'une conduction par électrons est due à la formation des systèmes de doubles liaisons conjuguées ayant des électrons délocalisés pareils aux cycles aromatiques.[11-14] En même temps les recherches ont montré que tous les polymères ayant des propriétés de semi-conducteurs présentent un signal de résonance électronique de spin correspondant à une concentration de $10^{17}$—$10^{21}$ spins non couplés/g.[15-17] Ainsi en vertu de la théorie de Wolkenstein sur la corrélation de la semi-conductivité et l'activité catalytique, on a testé ces polymères comme catalyseurs de quelques réactions connues.[18-20]

Jusqu'à maintenant on n'a pas établi un mécanisme de la conduction électrique dans les polymères.

Quelques auteurs admettent que cette conduction est électronique en sa totalité et essayent d'appliquer les modèles des semi-conducteurs inorganiques cristallins, bien que les résultats soient contradictoires.[21-23] En tout cas, il est difficile d'admettre dès le commencement une conduction par zones, tenant compte du fait que pour la plupart des cas les mobilités des porteurs de charge ont des valeurs trop petites, ce qui est confirmé expérimentalement par l'impossibilité de mesurer l'effet Hall.

Si l'on admet une conduction électronique, son mécanisme est plutôt par sauts.[24,25]

---

[9] B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1108 (1958).

[10] F. Beck, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **68**, 558 (1964).

[11] P. E. Blatz, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1335 (1963).

[12] J. P. Roth, P. Rempp et J. Porrod, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1347 (1963).

[13] A. A. Berlin, M. I. Cerkashin, O. G. Selskaia et V. E. Limanov, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 1818 (1959).

[14] F. H. Winslow, W. O. Baker et W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4751 (1955).

[15] M. Nechtschein, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1367 (1963).

[16] J. A. Pople et S. H. Walmaley, *Mol. Phys.*, **5**, 15 (1962).

[17] A. A. Berlin, L. A. Bliumenfeld, M. I. Tcherkashin, A. E. Kalmanson et O .G. Salakaia, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 1361 (1959).

[18] T. Wolkenstein, *J. Chim. phys.*, **54**, 175 (1957)

[19] N. Vogel et C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961)

[20] F. Dawans, J. Gallard, Ph. Teyssie et Ph. Traynard, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 1385 (1963).

[21] A. V. Toptchiev, M. A. Gheiderich, B. E. Davydov, V. A. Karghin, B. A. Krentzel, I. M. Konstantinovici et L. S. Polak. *Doklady Acad. Nauk, S.S.SR.*, **128**, 312 (1959).

[22] W. D. Brennen, I. I. Brophy et H. Schonhorn « Organic semiconductors », Ed. J.J. Brophy and J. W. Buttrey, New York, John Wiley, 1962, p. 159.

[23] J. J. Brophy, *J. Appl. Phys.*, **33**, 114 (1962).

[24] G. H. Heihmeier, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 309 (1962).

[25] M. J. Silver, *J. Chem. Phys.*, **38**, 3030 (1963).

D'autres auteurs considèrent que le mécanisme de conduction est du type ionique.[26,27] Dans ce cas les difficultés expérimentales que comporte une purification très avancée des échantillons, ainsi que leur résistance intérieure très grande empêchent la formulation de conclusions définitives.

Dernièrement ont paru de nombreux travaux concernant les procédés de synthèse et les propriétés électriques et magnétiques de quelques polymères semi-conducteurs ; mais on ne connaît que peu de recherches sur la possibilité d'obtenir des monocristaux à propriétés semi-conductrices et superconductrices.[28-31]

Dans le travail de Beck,[10] on signale des déviations de la loi d'Ohm, à partir des champs électriques de 30 V/cm pour des échantillons de 2mm d'épaisseur. Ces données tout à fait surprenantes posent le problème de savoir s' il n'y a pas réellement des champs électriques plus grands de 10 000 V/cm, aux contacts des granules et si dans ces conditions il ne serait pas naturel de nous attendre à des déviations importantes de la loi d'Ohm. Dans le même travail on mentionne que l'influence de l'oxygène est remarquable et on indique graphiquement l'accroissement de la résistance avec l'accroissement de la concentration en oxygène. Le fait qu'à partir d'une certaine valeur de la pression, à laquelle on comprime la poudre non synthérisée, il y a une constance de la résistance ohmique, ne prouve pas d'une façon satisfaisante qu'aux contacts des granules ne se produisent pas de petits sauts de tension.

Un autre problème expérimental est le pastillage des échantillons. On doit remarquer que dans les travaux de Brophy on ne mentionne pas l'utilisation d'un liant quelconque pour faciliter l'opération de pastillage. Ce détail expérimental est de première importance, car la présence d'une substance étrangère, indifféremment de la facilité de se volatiliser, a une influence sur les hypothèses qui ont trait au mécanisme de la conduction électrique.

On sait que les mesures de conductibilité électrique sont extrêmement sensibles à la présence des impuretés, les écarts des valeurs exactes pouvant atteindre quelques ordres de grandeur.

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier la conduction électrique dans le PAN pyrolysé et dans le polymono et polydiméthylolurée (PMMU et PDMU) pyrolysées dans les mêmes conditions, pastillées en l'absence d'un liant, pour réduire au minimum la présence des impuretés.

L'étude de la conduction dans les polymères mentionnés comparée à celle du PAN est intéressante car, les produits obtenus par dégradation thermique ont des structures comparables. En même temps les recherches effectuées nous ont permis de formuler des conclusions portant aussi sur la possibilité d'obtenir des polymères à certaines propriétés électriques.

---

[26] D. Fox, *J. Phys. and Chem. Solids*, **8**, 439 (1959).
[27] N. Riehl, *Zhur. fiz. Khim.*, **29**, 1152 (1959).
[28] W. L. Mc Cubbin, *Phys. Letters*, **19**, 461 (1959).
[29] R. E. De Wanes, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 749 (1964).
[30] C. G. Kuper, *Phys. Rev.*, 150 A, 139 (1966).
[31] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134** A, 1416 (1964).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La pyrolyse des polymères (PAN, PMMU, PDMU) a été effectuée sous courant d'argon, entre 150° et 300°, d'après la méthode décrite dans.[32]

Les échantillons lavés et séchés sur du $P_2O_5$[32] ont été triturés et classifiés par criblage, de manière à avoir une granulation aussi uniforme que possible.

Au cours de la pyrolyse on n'a pas dépassé la température de 300° car on a constaté qu'au-dessus de cette température les produits obtenus ne pouvaient plus être pastillés, même à une haute pression (10 000 Kgf/cm$^2$), en l'absence d'un liant.

Pour observer si le temps de pyrolyse a une influence importante on a effectué la pyrolyse pendant 2 jusqu'à 8 heures. On n'a pas constaté des différences remarquables entre la PMMU et la PDMU en ce qui concerne les propriétés électriques.

Les échantillons ont été pastillés sous forme parallélépipédique de 7× 14× 3 mm, à une pression de 7000—8000 Kgf/cm$^2$.

Les contacts électriques ont été réalisés, après pastillage, par l'application de la pâte argentée « Degussa 200 » aux bouts des échantillons. Pour éviter le dépôt de résidus conducteurs sur les parois de la cellule de mesure, les échantillons ont été rechauffés jusqu'à la température de 300°, sous vide.

La cellule de mesure est donnée dans la figure 1.

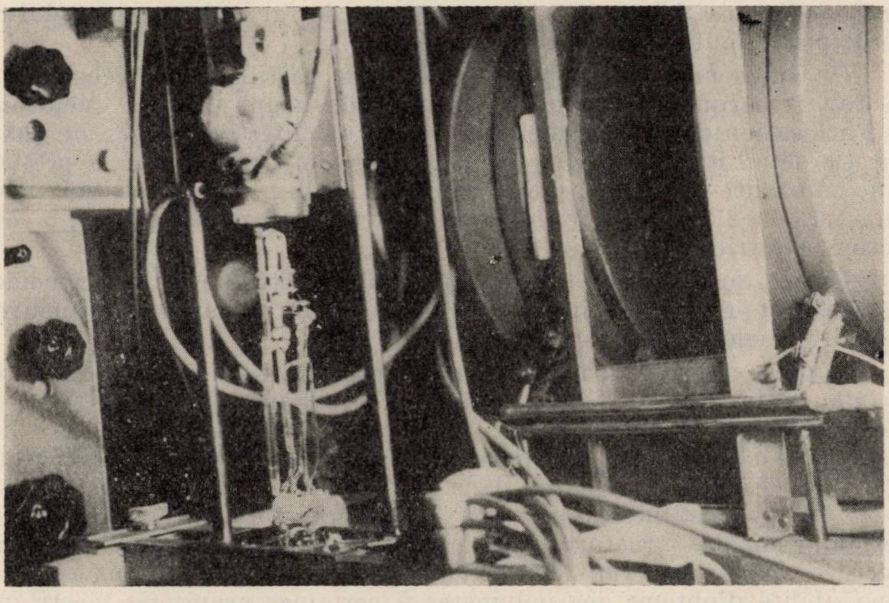


Fig. 1. — Cellule de mesure confectionnée en baguette de quartz.

Elle se compose de deux électrodes, une électrode inférieure fixe et une électrode supérieure mobile sur la verticale, de manière que la pastille puisse être introduite facilement.

Le dispositif de coulissement de l'électrode supérieure est confectionné entièrement en quartz. La cellule est construite de manière que les produits de dégradation provenant d'un dégagement de gaz au cours de la détermination, et qui peuvent former une couche conductrice sur les parois, n'influent pas sur les valeurs de la conduction électrique.

---

[32] I. Gavăt, O. Pascu-Butufei, C. Stoicescu et V. Ursu-Kenyereş, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 599 (1968).

Chaque pôle est muni d'un thermocouple nickel — nickel chrome, qui permet la mesure de la température. Avec cette cellule on peut mesurer aussi l'effet Seebeck.

A cette cellule on a ajouté un dispositif en forme de pince, confectionné entièrement en quartz, ayant deux électrodes pour la mesure de l'effet Hall. Pour la mesure de ces effets on a utilisé le montage indiqué sur la figure 2.

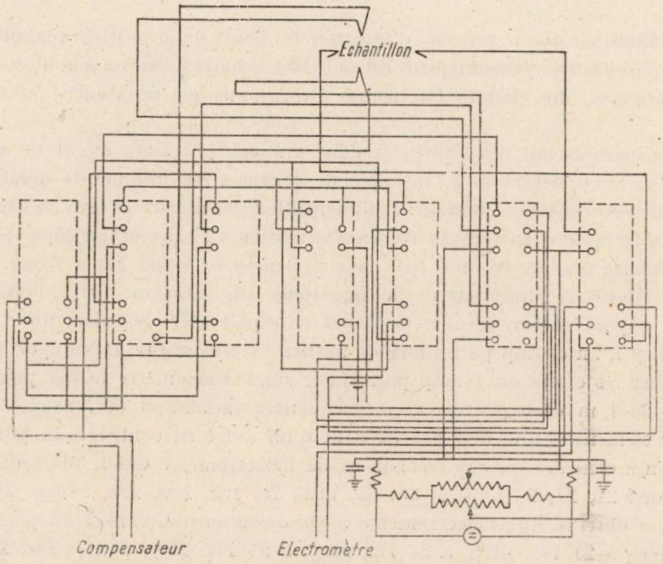


Fig. 2. — Schéma du montage utilisé pour la mesure des effets Seebeck et Hall et pour la mesure de la variation de la résistivité avec la température.

Dans ce schéma on a utilisé deux contacteurs à plots ayant 7 positions, pouvant ainsi mesurer successivement la résistance, l'effet Seebeck et l'effet Hall, ainsi que la température. De même on peut déterminer aussi la différence de température entre les contacts (a) et (b) [fig. 2]. Au cours des déterminations on a constaté qu'on ne pouvait mesurer des résistances dépassant $10^9\Omega$, bien que les plaques de textolite, constituant l'isolation du contacteur, aient été remplacées par du polyéthylène. Pendant la réalisation de ce montage on ne disposait pas encore d'une cage Faraday pour pouvoir contrôler séparément l'isolation de chaque plot et donc le degré de propreté des soudures, l'influence du champ parasitaire étant très grande. Ce système a le désavantage que la durée d'une mesure est plus grande et nécessite plus d'attention pour éviter les éventuelles fautes de connexion. Nous mentionnons que les tensions utilisées à la mesure de la résistance dans le montage courant — tension doivent être relativement basses, de sorte qu'elles ne produisent pas de détériorations à l'installation utilisée à cause des fautes de connexion.

Naturellement, l'élimination de ces difficultés par l'utilisation d'un contacteur adéquat ne serait pas un problème difficile à résoudre, si l'on pouvait éviter l'utilisation des câbles blindés, dont la capacité est trop grande pour effectuer dans de bonnes conditions les mesures de résistances dépassant $10^{12}\Omega$. Les câbles blindés usuels ont une capacité de 70 pF/m. Donc à une résistance de $10^{12}$ Ω, la durée moyenne de la décharge électrique de cette capacité est de $10^{12}\Omega \times 70 \mathrm{~F} \times 10^{-12} = 70 \mathrm{~s}$, temps qui peut être considéré comme acceptable pour effectuer une mesure. Mais on doit souligner qu'une précision satisfaisante de l'appareil est obtenue à peine après environ 420 s, c'est-à-dire six fois le temps moyen de décharge d'un condensateur.

Au cours des essais de mesure de l'effet Hall on a constaté que sa valeur se trouve au-dessous des possibilités de l'installation utilisée. D'autre part, même dans la littérature [22] on montre que l'effet Hall est difficile à mesurer dans le cas des polymères à cause de leur grande résistance.

On doit remarquer que le procédé d'argenter les bouts de la pastille contribue à l'induction de courants parasitaires, probablement dû à l'effet Schottky, réalisé à la limite de la couche d'argent où apparaissent des champs électriques plus grands que ceux entre les deux surfaces argentées.

Toutes les mesures ont été effectuées dans une cage Faraday ayant un seul écran de fer-blanc. Ainsi le champ électrique à l'intérieur de la cage a été diminué de quelque centaines de fois en comparaison de celui extérieur. L'alimentation des appareils dans la cage a été faite à l'aide d'un transformateur au rapport de transformation 1 : 1, avec une capacité entre le primaire et le secondaire plus petite que 1pF, capacité mesurée à 800 Hz à l'aide d'un pont de capacités Tesla BM-400. A l'intérieur de la cage toute alimentation a été blindée, ce qui est particulièrement important car, à cause de l'effet de dipôle entre les deux fils d'alimentation, même à 50 Hz, il y a un champ parasitaire de nature électrostatique très important.

Pour étudier les effets du champ parasitaire sur l'électromètre utilisé pour les mesures on a pris un fil de 1 m d'un générateur de fréquences variable et de tension de 10 V et on l'a disposé parallèlement à une distance de 3 m d'un autre fil connecté au pôle sensible de l'électromètre. On a constaté que les résonances de l'électromètre Orion TR-1501 apparaissent aux fréquences de : 21, 24, 27,1, 31,5, 38, 63, 71,6, 76, 195, 209, 284, 570 et 20.000 Hz. En même temps on a observé que l'électromètre a les déviations suivantes du point zéro : 50% de l'échelle entière à 21 Hz, 40% à 24 Hz, 35% à 27 Hz, 25% à 31,5 Hz, 20% à 38 Hz et 0% à 63 Hz, 20% à 20 000 Hz et 30% à 200 000 Hz.

Des études similaires ont été effectuées aussi sur le terraohmètre Tesla. La principale difficulté est due à sa sensibilité extrêmement grande aux capacités montées en parallèle, même à 10 pF, étant donc inutilisable dans notre montage qui a une capacité de 200 pF. Pour éliminer cette difficulté on a monté en série au pôle sensible du terraohmètre une résistance de 0,5 MΩ. Toutes ces précautions, ainsi qu'une stabilisation de 0,5% de la tension, nous ont permis d'utiliser le terraohmètre pour nos mesures avec une précision plus élevée que celle indiquée dans le prospectus (20%) ; aux grandes résistances (plus de $10^8\Omega$) les erreurs ne dépassant pas 2—5%. On doit souligner que bien que le terraohmètre fût un instrument relativement vieux (3 ans) les valeurs des résistances et des capacités initiales s'étaient maintenues dans des conditions irréprochables. Mentionnons enfin que les résonances du terraohmètre apparaissent aux fréquences comprises entre 15—20 Hz avec un maximum de variation du point zéro à 10 000 Hz.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Sur la figure 3 on a représenté la variation de la résistivité électrique du PAN pyrolysé en fonction de la température.

On peut observer que le même échantillon mesuré à un intervalle de 60 jours et maintenu dans une atmosphère sèche sur $P_2O_5$ présente un accroissement de la conductibilité, approximativement, d'un ordre de grandeur.

Ce qui est intéressant c'est le fait que l'énergie d'activation de la conduction est la même dans les deux cas. Les valeurs mesurées ont été enregistrées chaque fois, après un chauffage de l'échantillon en atmosphère neutre, pendant près de 2 heures, à la température maximale de travail, afin d'assurer une désorption totale de l'humidité adsorbée pendant le passage de la pastille du container dans la cellule de mesure. Toutes les déterminations ont été effectuées à basse température, à l'exception de la courbe en pointillé qui, ainsi qu'on observe, présente un écart de la valeur de la résistivité de maximum, du simple au double, en comparaison de de la courbe continue.

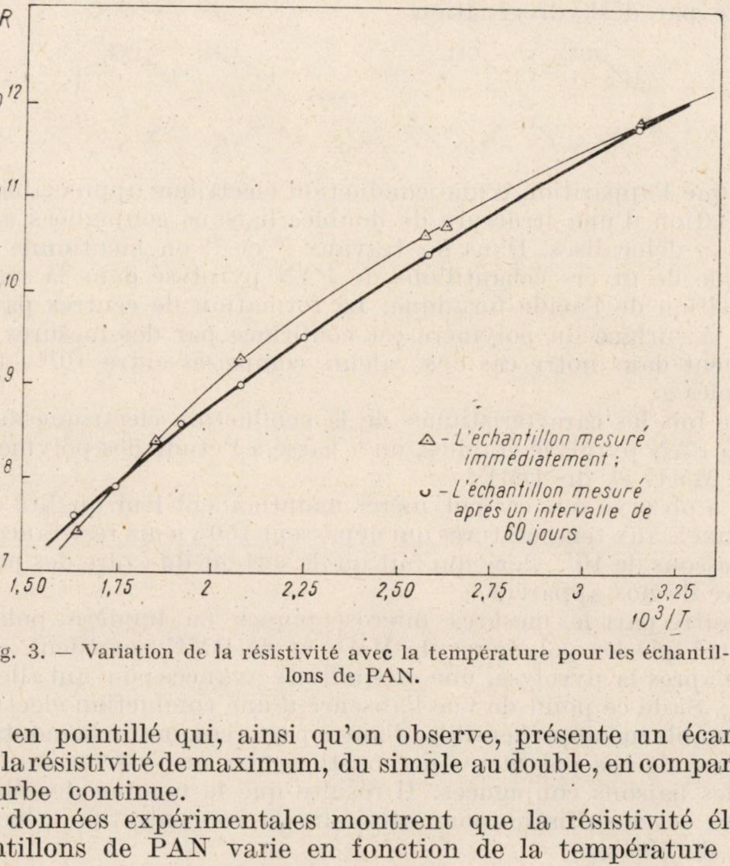


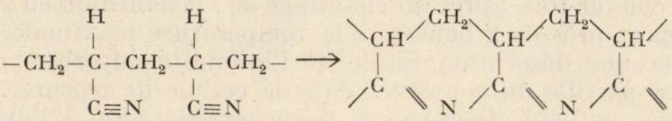
Fig. 3. — Variation de la résistivité avec la température pour les échantillons de PAN.

Les données expérimentales montrent que la résistivité électrique des échantillons de PAN varie en fonction de la température suivant la relation

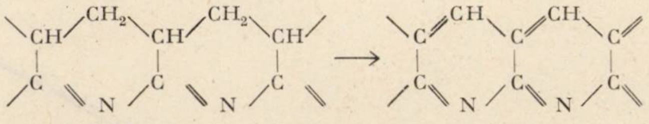
$$R = R_0 \, e^{-E/RT}$$

Sur cette base on a calculé les énergies d'activation et on a trouvé la valeur de 0,45 eV, concordant avec les données de la littérature.[21,22] Pour le PAN pyrolysé aux températures qui dépassent 300°, la littérature indique des valeurs plus petites pour l'énergie d'activation.

Ce fait ne doit pas surprendre car il est normal qu'à mesure que la température de la pyrolyse s'élève, il se produise un accroissement substantiel de la quantité de polymère graphitisé qui conduise à une baisse considérable de l'énergie d'activation même au-dessous de 0,1 eV. Il résulte que dans notre cas le PAN a souffert une dégradation chimique suivant le mécanisme adopté par quelques auteurs [21–23]



et ensuite par déshydrogénation



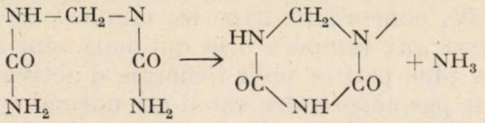
On voit que l'apparition d'une conduction électrique appréciable est due à la formation d'une structure de doubles liaisons conjuguées ayant des électrons π délocalisés. Dans les travaux [23] et [24] on mentionne l'activité catalytique de divers échantillons de PAN pyrolysé dans la réaction de décomposition de l'acide formique. La formation de centres paramagnétiques à la surface du polymère est confirmée par des mesures de RES qui donnent dans notre cas des valeurs comprises entre $10^{19}$—$10^{21}$ spins non couplés/g.

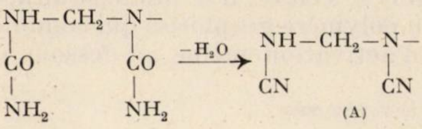
Une fois les caractéristiques de la conduction électrique des échantillons de PAN pyrolysé établies, on a passé à l'étude des polymères pyrolysés de MMU et de DMU.

On a observé que ces polymères maintiennent leur qualité d'isolants exceptionnels aux températures qui dépassent 150°, leurs résistances n'étant pas au-dessous de $10^{13}$ Ω, ce qui fait qu'ils sortent du cadre des possibilités de mesure de nos appareils.

D'autre part les mesures microscopiques en lumière polarisée [32] ont montré que les polymères de MMU et de DMU possèdent aussi bien avant qu'après la pyrolyse, une cristallinité avancée pouvant aller jusqu'à 85—90%. Si de ce point de vue l'absence d'une conduction électrique mesurable semble incompréhensible, d'autre part, comme on le montre dans,[32] la structure de ces polymères ne constitue pas un système ininterrompu de doubles liaisons conjuguées. Il résulte que le nombre des électrons π délocalisés est insuffisant pour atteindre la concentration nécessaire de porteurs de charge.

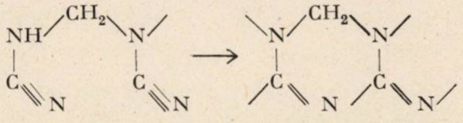
L'étude des spectres en IR des produits de dégradation montre [32] que par la pyrolyse à 300° les polymères de MMU et de DMU dégagent de l'ammoniac et de l'acide cyanhydrique, formant ainsi les structures suivantes





(A)

Pourtant on observe qu'au-dessus de 250° et indifféremment de la nature du monomère, les produits pyrolysée ont des spectres très semblables. L'apparition des bandes correspondant au groupement $-C=N-$ constitue un argument à l'appui de la supposition que la structure est du type [32]



(B)

Il faut remarquer qu'à l'encontre de PAN qui par déshydrogénation forme un système conjugué continu, dans le cas des polymères de MMU et de DMU les unités structurales du type (A) sont plus nombreuses que celles du type (B). Il s'ensuit qu'en interrompant la conjugaison on ne réalise pas des conditions favorables à l'apparition d'une conduction électrique mesurable.

Tous ces faits nous permettent d'affirmer que pour l'obtention des polymères à propriétés semi-conductrices semblables à celles des composés inorganiques connus participent deux facteurs d'égale importance : la conjugaison totale avec insertion éventuelle de hétéroatomes ayant des paires d'électrons non participants et la cristallinité avancée.

## CONCLUSIONS

1. On décrit une installation pour l'étude des propriétés semi-conductrices des polymères pour des valeurs de la résistance de $10^{12}$ Ω cm

2. L'étude comparée de la conductibilité des polymères pyrolysés de MMU et de DMU et des PAN pyrolysés dans les mêmes conditions montre que la résistance des premiers dépasse $10^{12}$ Ω, même à 150°, ce qui indique des propriétés typiques d'isolants.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1225–1233 (1968)

# HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. VIII[1]

## CHELATE COMPOUNDS FORMED BY ALKYL-SUBSTITUTED BENZODIOXABOROLES OR BY DIPHENYLBORINIC ESTERS WITH TROPOLONE OR 1,3-DIKETONES

IOANA BALLY, A. ARSENE, MARIA ROMAN, MARIA PARASCHIV, ELENA ROMAŞ
and A. T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

*Received April 27, 1968*

The preparation of several new types of boron chelate compounds is reported, from diphenylborinic esters and tropolone, as well as from alkyl-substituted benzodioxaboroles and 1,3-diketones or tropolone. The IR and UV spectra of these compounds are described and discussed.

The strong tendency of boron atoms to adopt a tetra-coordinated $sp^3$-hybridized configuration originates in its reluctance to give rise to multiple bonds, similarly to silicon. Indeed, boron forms bonds with bond orders higher than 1.5 only with nitrogen,[2] while B—O or B—C bonds have always* bond orders lower than 1.4. This high coordinating power of boron makes boron fluoride one of the most useful catalysts in organic chemistry,[4] and gives rise to interesting compounds.

Thus, boronium ions, with a positive charge, were prepared by Dilthey [5] and in our laboratory [1] from 1,3-diketones (I), and by Muetterties from tropolones (II).[6] On the other hand, anions containing boron are present in dipyrocatecholborate (III)[7] or in the tetraphenylboron anion (IV). As a logic inference, neutral dipolar compounds should exist, such as those obtained from 2-alkoxy-1,3,2-benzodioxaboroles and 1,3-diketones (V) [3,8,9] or tropolones (VI),[10,11] or from diphenylborinic esters and 1,3-diketones (VII) [12,13] or tropolones (VIII).[14] Indeed, the experiment showed that such compounds are easily formed, and spectral evidence indicated strong chelation.[15] A definite proof for the presence of a chelate bond in compounds such as VI is given by the high dipole moment, in agreement with calculated values.[16]

---

* One possible exception was mentioned previously.[3]

[1] Part VII A. Barabáş, E. Işfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romaş, and A. T. Balaban, *Tetrahedron*, **24**, 1133 (1968).

[2] J. Goubeau, *Angew. Chem.*, **69**, 77 (1957) ; **78**, 565 (1966).

[3] A. T. Balaban, C. N. Renţea, M. Mocanu-Paraschiv and E. Romaş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 849 (1965).

[4] A. V. Topchiev, S. V. Zavgorodnyi and Ya. M. Paushkin, "Boron Fluoride and Its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry", Pergamon Press, London, 1959 (translated from the Russian monograph, Izd. Akad. Nauk, Moscow, 1956).

[5] W. Dilthey, *Liebigs Ann. Chem.*, **344**, 300, 326 (1905).

[6] E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.*, **10**, 53 (1965) ; E. Muetterties and C. M. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5132 (1964) ; **87**, 21 (1965).

[7] J. Boesecken, H. A. Obreen and A. Van Haeften, *Rec.Trav. Chim.*, **37**, 184 (1918) ; J. Boesecken and J. A. Mijs, *ibid.*, **44**, 758 (1925).

These facts prompted us to prepare similar boron chelate compounds with other bidentate ligands,[17] especially those which can give rise to delocalization with equivalent oxygen atoms.[14] The gratifying results showing that boron chelate compounds can exist as cations (I, II), anions (III, IV), or neutral compounds (V —VIII) are significant for metallic chelates and will be extended to a theoretical systematics of all chelate compounds.

In the present paper we report the synthesis of four groups of new boron chelate compounds, representing derivatives of structures V, VI and VIII.

## 1. DIPHENYLBORINIC ESTER AND TROPOLONE

The first group is constituted by the parent neutral boron chelate, VIII, formed from Flavognost (the diphenylborinic ester of ethanolamine, which being itself stabilized by chelation is conveniently prepared, handled and conserved) and tropolone. The yellow compound VIII has similar properties with those of VI (non-hygroscopic, recrystallized from benzene), or of the β-methyl-derivative of VIII reported previously.[14]

## 2. ALKYL-SUBSTITUTED BENZODIOXABOROLES AND TROPOLONE

A second group of chelates reported in the present paper consists in compounds VI with alkyl substituents on the pyrocatechol moiety.

The new 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaboroles IXa and IXb were prepared from the corresponding pyrocatechol derivatives and *n*-butyl-

---

[8] H. Schafer and O. Braun, *Naturwiss.*, **39**, 280 (1952); H. Funk and H. Koch, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **8**, 1025 (1959).

[9] A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Mocanu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2049.

[10] A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961).

[11] A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 897 (1965).

[12] I. Bally, A. Arsene, M. Băcescu-Roman and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3929.

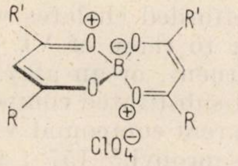
[13] F. Umland and C. Schleyerbach, *Angew. Chem.*, **77**, 169, 426 (1965); F. Umland and B. K. Poddar, *ibid.*, **77**, 1012 (1965).

[14] I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaş and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1409 (1966).

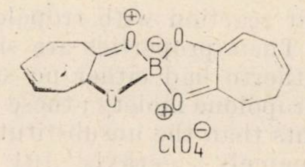
[15] A. Arsene, A. T. Balaban, A. Barabáş, M. Paraschiv and C. N. Renţea, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1373 (1967).

[16] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Renţea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382.

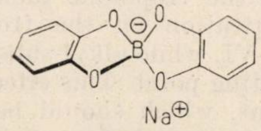
[17] A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Băcescu-Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 865 (1965).


R'
R'
R
R
$ClO_4^\ominus$

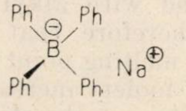
I


$ClO_4^\ominus$

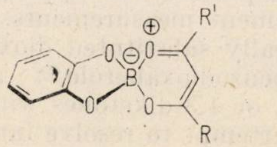
II



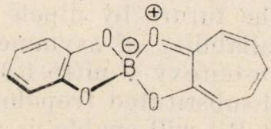
III


Ph
Ph
Ph
Ph
$Na^\oplus$

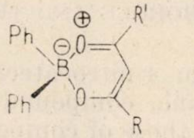
IV



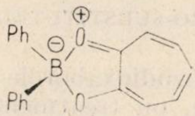
V



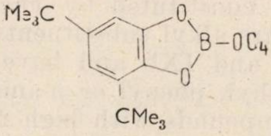
VI



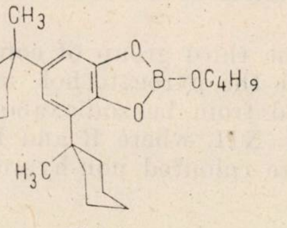
VII



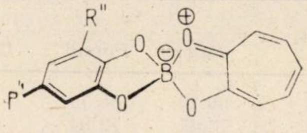
VIII


$Me_3C$
$B-OC_4H_9$
$CMe_3$

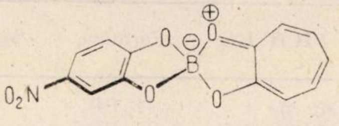
IX a


$CH_3$
$B-OC_4H_9$
$H_3C$

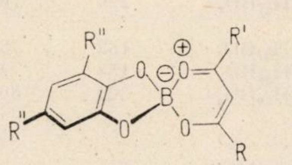
IX b



X (a,b)



XI



XII

borate. Their reaction with tropolone afforded chelates with the general formula X. Their properties are similar to those of VI. Compounds VI prepared hitherto had either no substituent, or an alkyl in positions α or β of the tropolone moiety ; these alkyl-substituted compounds had lower melting points than the unsubstituted parent compound VI (which has [11] m.p. 241°), namely : α-ethyl,[11] 104° ; α-isopropyl,[11] 157° ; β-methyl,[10] 210°. Compound Xa has a higher melting point than VI, and *a fortiori* than VI substituted with alkyl groups in the tropolone moiety. Generally, it appears therefore that alkyl-substitution on the tropolone moiety decreases the melting point of chelates VI, while alkyl-substitution on the pyrocatechol moiety increases the melting point. This effect could be due to the variation of the dipole moment, which should be enhanced by substitution of the pyrocatechol moiety and depressed by substitution of the tropolone moiety ; experimental proof of this hypothesis will be attempted in the future by dipole moment measurements.

The availability of asymmetrically substituted dioxaboroles (IXa, IXb, or 2-*n*-butoxy-4′-nitro-1,3,2-benzodioxaborole [3]) and bidentate ligands (alkyl-substituted tropolones, or 1,3-diketones with non-identical groups R and R′) will enable us to attempt to resolve into optical antipodes spiranic neutral chelates.

### 3. NITRO-SUBSTITUTED BENZODIOXABOROLE AND TROPOLONE

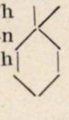
The benzodioxaborole prepared from 4-nitrocatechol and *n*-butyl borate [3] gave, on treatment with tropolone, compound XI, m.p. 295°. Its properties do not differ markedly from those of compounds X.

### 4. ALKYL-SUBSTITUTED BENZODIOXABOROLES AND 1,3-DIKETONES

The third group of compounds is constituted by chelates of type V where the pyrocatechol moiety bears alkyl substituents. They were prepared from benzodioxaboroles IXa and IXb and have the general formula XII, where R and R′ are methyl, phenyl or *p*-anisyl (Table 1). They are coloured non-hygroscopic compounds with high melting points

*Table 1*

**Melting points and elementary analyses of compounds XIIa – g**

| XII | R R′ R″ | Formula | M.p. °C | C, % | | H, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Calc. | Found | Calc. | Found |
| a | Me Me | $C_{19}H_{27}BO_4$ | 193 | 69.10 | 68.70 | 8.24 | 8.57 |
| b | Me Ph CMe$_3$ | $C_{24}H_{29}BO_4$ | 201 | 73.47 | 72.84 | 7.45 | 7.80 |
| c | Me An | $C_{25}H_{31}BO_5$ | 248 | 71.10 | 70.58 | 7.40 | 7.33 |
| d | Ph Ph | $C_{29}H_{31}BO_4$ | 295 | 76.66 | 76.74 | 6.87 | 7.24 |
| e | Me Ph  Me | $C_{30}H_{37}BO_4$ | 182 | 76.27 | 75.80 | 7.89 | 8.03[a] |
| f | Me An | $C_{31}H_{39}BO_5$ | 158 | 74.10 | 74.24 | 7.82 | 8.22[b] |
| g | Ph Ph | $C_{35}H_{39}BO_4$ | 301 | 80.16 | 80.28 | 5.54 | 6.06 |

[a] Calc. : B, 2.29. Found : B, 2.09%

[b] Calc. : B, 2.15. Found : B, 2.30%

which can be recrystallized from benzene or acetonitrile. The melting points of compounds XII are usually higher (with the same groups R and R′) for R″ = t-butyl (XII a-d) than with R″ = 1-methyl-1-cyclohexyl (XII e-g).

The lower reactivity of IXb, relatively to IXa, towards bidentate ligands like 1,3-diketones or tropolone, is probably due to the higher steric hindrance exerted by the vicinal 1-methyl-1-cyclohexyl group in IXb towards nucleophilic attack on the B—O bond, in comparison with the steric hindrance exerted by a t-butyl group in IXa. The steric hindrance in IXb depends on the conformation adopted by the cyclohexane ring vicinal to the oxygen atoms : with an equatorial bond between the cyclohexane and phenyl rings, the steric shielding is almost identical to that of a t-butyl group, but with an axial bond between these rings, the steric hindrance is appreciably higher.

## ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA

Table 2 groups together the absorption maxima of compounds VIII, X and XI possessing all a coordinated tropolone moiety. As mentioned previously [14,15], compounds VI present four absorption bands denoted by A—D at ca. 350, 305, 275 and 245 nm (the first band has fine structure). It can be seen that compounds Xa and Xb have spectra which are almost identical to those of VI. Bands A, B, and D are due to the tropolonic chromophore and band C to the pyrocatechol chromophore, as demostrated previously.[15]

*Table 2*

**Ultraviolet absorption spectra in 1,2-dichloroethane ($\lambda_{max}$ in nm, and $\varepsilon_{max}$ ; s denotes shoulder)**[a]

| Compound R″ / Absorption bands | Xa t-Bu | | Xb 1-Me-1-cyclohexyl | | XI | | VIII | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
| A | 364 | 6 300 | 365 | 3 000 | 359 | 13 800 | 420 | — |
| | 355 | 6 000 | 356 | 2 800 | 351 | 14 400 | 405 | 4 000 |
| | 347 s | 4 800 | 347s | 2 000 | 343s | 13 800 | — | — |
| B | 312s | 9 000 | 314s | 4 500 | 312s | 12 200 | 339 | 10 000 |
| | 305 | 12 000 | 306 | 6 000 | 305 | 15 000 | — | — |
| C | 277s | 5 500 | 279s | 2 700 | — | — | — | — |
| D | 248s | 21 000 | 248s | 11 300 | — | — | 248 | 25 000 |
| | — | — | 244 | 24 000 | — | — | — | — |

[a] Bands are denoted by A, B, etc. in the order of decreasing wavelengths

Compound VIII which does not possess a pyrocatechol group, does not present the absorption band C at ca. 275 nm. There is a large bathochromic shift on passing from X to VIII (replacing a pyrocatechol or benzodioxa group by two phenyl groups). A comparison between the spectra of VIII and its β-methylderivatives described previously,[14] shows a slight hypsochromic effect of the alkyl-substitution on the tropolonic ring.

Table 3

**Ultraviolet absorption spectra of compounds XII in 1,2-dichloroethane ($\lambda_{max}$ in nm, and $\varepsilon_{max}$; s denotes shoulder)**

| Compound | R | R′[b] | R″ | Absorption bands[a] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | A[c] | B | | C | | |
| XIIa | Me | Me | t-Butyl | 385s | — | — | 285 | — | — |
| | | | | 200 | — | — | 16 500 | — | — |
| XIIb | Me | Ph | ,, | 440s | 350s | 332 | 285 | 273 | 264s |
| | | | | 410 | 19 000 | 21 000 | 6 500 | 8 000 | 6 000 |
| XIIc | Me | An | ,, | 440s | 364 | 350s | 285 | 279s | — |
| | | | | 350 | 41 000 | 45 100 | 8 000 | 7 500 | — |
| XIId | Ph | Ph | ,, | 480s | 381 | 367 | 287 | 274 | 263s |
| | | | | 390 | 30 500 | 35 100 | 11 000 | 8 700 | 4 500 |
| XIIe | Me | Ph | 1-methyl-1-cyclohexyl | 440s | 350s | 332 | 284s | 254s | — |
| | | | | 300 | 33 500 | 38 000 | 14 000 | 6 200 | — |
| XIIf | Me | An | | 440s | 364 | 350s | 283 | 276s | 245 |
| | | | | 470 | 46 600 | 42 200 | 8 500 | 7 000 | 5 000 |
| XIIg | Ph | Ph | ,, | 470s | 383s | 367 | 287 | 275s | 264s |
| | | | | 640 | 39 000 | 47 000 | 16 000 | 14 000 | 10 000 |

[a] See note *a* of Table 2

[b] An denotes *p*-anisyl

[c] Wavelength values for this shoulder are imprecise

Table 3 presents the ultraviolet absorption spectra of compounds XII. As in the case of compounds V, [3,15] all these compounds evidence band C at 270 —290 nm due to the 1,2-benzodioxa or pyrocatechol chromophore, and two bands A and B at higher wavelengths due to the 2,4-disubstituted 1,5-oxa-oxoniapentadiene or 1,3-diketonato chromophore. The low-extinction shoulder A at longest wavelengths (its location is very approximative, ±20 nm) was interpreted [15] as being due to an intramolecular charge transfer.

It is well known that strongly dipolar compounds present a negative solvatochromy, i.e. that their electronic absorption band undergoes a hypsochromic shift on increasing the polarity of the solvent. Since the melting points of strongly polar compounds are usually higher than those of nonpolar compounds, it was inferred from the high melting points of chelates X that they probably have higher dipole moments than VI or derivatives with alkyl-substituents on the tropolone moiety. A confirmation of this hypothesis was found in the pronounced negative solvatochromy of chelates X. As apparent from table 4, chelates X present the largest solvatochromic shift from all tropophenylene spiroborates so far known : the three bands listed for every compound in various solvents are the two longest-wavelength vibrational peaks of band A and band B. Though the solvatochromic effect in passing from benzene to acetonitrile is larger only by 1 nm for X than for VI, the difference is significant. The solvatochromy for VI was correlated [15] with the empirical parameter $E_T$ (in kcal/mole) proposed by Dimroth and Reichardt.[18] If the energies of the

---

[18] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann and F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*' **661**, 1 (1963).

*Table 4*

**Melting points and solvatochromy of main absorption maxima (bands A and B, in nm, of compounds VI, X and XI)**

| Compound | M.p. °C | Solvents and $E_T$ values | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_6H_6$ 34.5 | $CHCl_3$ 39.1 | $C_2H_4Cl_2$ 41.9 | $(H_3C)_2N-CHO$ 43.8 | $H_3C-CN$ 46.0 |
| VI[11] | 241 | 368<br>359<br>308 | —<br>—<br>— | —<br>—<br>— | —<br>—<br>— | 358<br>351<br>304 |
| Xa | 295 | 370<br>361<br>309 | 368<br>357<br>306 | 364<br>355<br>305 | 360<br>353<br>306 | 359<br>353<br>304 |
| Xb | 189 | 370<br>361<br>310 | 368<br>359<br>303 | 365<br>356<br>305 | 361<br>354<br>306 | 359<br>352<br>304 |
| XI | 295 | 364<br>355<br>308 | 361<br>352<br>305 | 359<br>351<br>305 | 355<br>347<br>304 | 354<br>348<br>303 |

lowest electronic transition are expressed as $E'_T$ in kcal/mole, then the following relationship holds :

$$E'_T = 0.158\ E_T + 72.0$$

and the correlation coefficient is $r = 0.956$.*

The solvatochromy for band B (the second transition) is less pronounced. The solvatochromic shifts could be increased by employing even less polar solvents than benzene, such as cyclohexane ; the solubilities are, however, too small in this case.

A nitro group on the pyrocatechol moiety as in XI causes a slight hypsochromic shift relatively to VI or X, as apparent from tables 2 and 4. The solvatochromic shift for XI is smaller than for X, and equal to that of VI, as shown in table 4.

## INFRARED ABSORPTION SPECTRA

The infrared absorption spectra of all compounds newly prepared were determined in potassium bromide pellets.

Compounds Xa and Xb exhibit very strong and broad bands at 1088, 1125, 1245 and 1370 $cm^{-1}$ due mainly to the B—O stretching vibrations, a strong band at 1610 $cm^{-1}$ due to the chelated νCO vibration and to the phenyl ν8a vibrations,[4,10,11] a weak band at 1570 $cm^{-1}$ (phenyl ν8b) and a strong band at 1492 (for Xa) or 1508 $cm^{-1}$ (for Xb) due to the phenyl ν19a vibrations. The very strong and broad band at 1460 $cm^{-1}$ could be assigned to the chelated νCO vibration, but it seems more probable that it represents the ν19b vibration of aromatic rings.

Compound XI presents a similar IR spectrum, the phenyl ν8a appearing at 1600 $cm^{-1}$. The strong and sharp phenyl ν8a band appears at 1606 $cm^{-1}$ in VIII, near a medium band at 1555 $cm^{-1}$ (ν8b). There is no ν19a band around 1500 $cm^{-1}$ just as in the spectrum of the β-methyl-derivative[14]; the very strong and broad band at 1455 $cm^{-1}$ is assigned as before [14] to the phenyl ν19b vibration. The chelated carbonyl stretching vibration probably contributes to the 1606 $cm^{-1}$ band; another assignment for this vibration would be the band at 1455 $cm^{-1}$, but this is considered less likely. Other strong bands, which are probably due to B—O stretching vibrations appear at 1160, 1219, 1232 and 1366 $cm^{-1}$.

---

* K. Dimroth and C. Reichardt, personal communication.

Compounds XII all present two strong broad bands at ca. 1560 $cm^{-1}$ (chelated νCO) and 1080 $cm^{-1}$ in agreement with related compounds.[3,14]

In order to discriminate between vibrations of C—C and C—O or B—O bonds in the 1200—1650 $cm^{-1}$ range, infrared spectra were recorded under high resolution in non-polar ($CCl_4$, or $C_6H_6$ when the solubility was too low) and polar solvents ($CHCl_3$). Most bands had only minor variations (1—2 $cm^{-1}$), but one band in the range 1330—1380 $cm^{-1}$ presented a larger solvent shift (3—6 $cm^{-1}$). The following values (in $cm^{-1}$) refer to the position of this band in $CCl_4$ (unless otherwise stated) and $CHCl_3$ : VIII, 1371 and 1366; Xa, 1366 (in benzene) and 1364; Xb, 1370 and 1366; XIIc, 1381 and 1378; XIId, 1374 and 1373. It is apparent that this band is due to the vibration of B—O bonds and that no bands in the 1200—1650 $cm^{-1}$ range have a pronounced νC=O character.

Features particular to the particular substitution type are also apparent, e.g. ν CH bands at 2870, 2810 and 2960 $cm^{-1}$ for t-butyl-substituted compounds, or at 2855 and 2929 $cm^{-1}$ for 1-methyl-1-cyclohexyl substituents, as well as characteristic patterns in the 1300—1500 $cm^{-1}$ region; νCH band at 2840 and νC—O—C band at 1180 $cm^{-1}$ for *p*-anisyl substituents. The out-of-plane bending bands of VIII in the range 700—800 $cm^{-1}$ are split, in agreement with literature data.[19,20]

## EXPERIMENTAL

*Reagents.* Tropolone was prepared by the reaction of triethylamine with the cycloaddition product of cyclopentadiene and dichloroacetyl chloride.[21] From copper tropolone we obtained the free tropolone by the procedure described in a previous paper.[11] Commercial (Aldrich Chemical Co. Inc.) tropolone was also used.

*Spectra.* Infrared absorption spectra were recorded with a Jena UR-10 apparatus; ultraviolet spectra with an Optica (Milan) CF-4 apparatus.

*2,2-Diphenyl-1,3,2-dioxabora-1,2-dihydroazulene* (*VIII*). Equimolar amounts (8.2 mmoles) of tropolone and Flavognost[12] were dissolved in a mixture of 7 ml benzene and 20 ml ethanol. After heating at 40—50° for 10 minutes, yellow crystals appeared. They were filtered off and recrystallized from benzene, m.p. 119°. Found: C, 79.83; H, 5.69; B,4.07. $C_{19}H_{15}BO_2$ requires: C, 79.75; H, 5.28; B, 4.18%.

*2-n-Butoxy-4,6-di-t-butyl-1,3,2-dioxaboraindan* (*IXa*) *and 2-n-butoxy-4,6-di-(1′-methyl-1′cyclohexyl)-1,3,2-dioxaboraindan* (*IXb*) were prepared by removing in vacuum *n*-butanol from equimolar mixtures of tri-*n*-butylborate and the corresponding pyrocatechol derivatives,[22] then

---

[19] G. P. Scott and D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 240 (1950).

[20] E. W. Abel, W. Gerrard and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3833.

[21] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain and E. J. Gaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5247 (1965).

[22] H. Schulze and W. Flaig, *Liebigs Ann. Chem.*, **575**, 231 (1952).

distilling the liquid substituted benzodioxaboroles : IXa, b.p. 170—175°/10 mm, 259°/760 mm; IXb, b.p. 272°/760 mm. The yields are over 80 %. These compounds are very hygroscopic.

*Xa, R″ = t-Butyl.* Equimolar amounts of tropolone and IXa in dry benzene afford on mixing a yellow precipitate which recrystallized from benzene has m.p. 294—5°. Found : C, 71.19 ; H, 7.38 ; B, 2.83. $C_{21}H_{25}BO_4$ requires : C, 71.60 ; H, 7.15 ; B, 3.07 %.

*Xb, R″ = 1-Methyl-1-cyclohexyl.* Similarly, tropolone (0.65 g) and IXb (1.95 g) afford in 30 ml dry benzene, after 6 hrs' refluxing and precipitation with petroleum ether, a yellow product m.p. 189° (recrystallized from petroleum ether). Found : C, 75.42 ; H, 7.85 ; B, 2.18. $C_{27}H_{34}BO_4$ requires : C, 75.00 ; H, 7.69 ; B, 2.50 %.

*Compound XI.* Equimolar amounts of 3′-nitro-substituted benzodioxaborole [3] and tropolone in dry benzene, afforded a yellow crystalline product, which was filtered off, washed with petroleum ether, and twice dissolved in dry benzene, then precipitated by addition of petroleum ether, m.p. 295°. Found : C, 54.33 ; H, 3.02 ; N, 4.55. $C_{13}H_8NBO_6$ requires : C, 54.78 ; H, 2.83 ; N, 4.91 %.

*Compounds XIIa-d, R″ = t-butyl* (Table 1) were prepared from IXa (R″ = *t*-butyl) and 1,3-diketones (dibenzoylmethane,[23] acetylacetone, benzoylacetone [24] or *p*-anisoylacetone[25]), in benzene, in equimolar amounts. The reactions were exothermal and gave precipitates in high yield. In some cases petroleum ether was added to lower the solubility. The products were recrystallized from benzene.

*Compounds XII e-g, R″ = 1-methyl-1-cyclohexyl* (Table 1) were prepared from IXb (R″ = = 1-methyl-1-cyclohexyl) and the above 1,3-diketones in equimolar amounts by refluxation for 4 hrs in dry benzene. On cooling, the products precipitated and were filtered off, washed with petroleum ether and recrystallized from acetonitrile, except the compound XII g which was recrystallized from acetic anhydride.

*Acknowledgements.* Thanks are expressed to Dr. K. Ley and Farbenfabriken Bayer A. G. for a generous supply of the two substituted pyrocatechol derivatives, [22] and to Prof. K. Dimroth and Dr. C. Reichardt for discussions.

---

[23] C. F. H. Allen, R. D. Abell and J. B. Normington, Org. Synth. Coll., Vol. 1, p. 205 (1958).

[24] C. Beyer and L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **20**, 280 (1887).

[25] A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, 57 (1948).

## CORRIGENDUM

### CHEMICAL GRAPHS. VI. ESTIMATION OF THE RELATIVE STABILITY OF SEVERAL PLANAR AND TRIDIMENSIONAL LATTICES FOR ELEMENTARY CARBON

by

A. T. Balaban, C. C. Renţia and E. Ciupitu

*(Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 231 (1968))

Read "local degree" instead of "order" on lines 8 and 13, p. 232 ; lines 16 and 19, p. 233 ; line 29, p. 242 ; and line 15 (twice), p. 245.

Replace "atom" by "atoms" on p. 236, line 7 from bottom; "Hamilton" by "Hamiltonian" on p. 237, line 2 from bottom ; "0" by "Δθ" on p. 239, first line ; "[6.60]" by "[6.6.0]" on p. 246, third line ; "contact" by "contract" on p. 245, first line ; "Tulg" by "Julg" in ref. 56.

Add on p. 242, lines 22—23 : $\gamma=\eta=108^\circ$, $\zeta=126^\circ$; on p. 233, to ref. 22 : V. I. Kasatochkin, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, N. M. Popov and V. V. Korshak, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **177**, 358 (1967) ; on p. 234, to ref. 32 : J. M. Andr and G. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **76**, 651 (1967) ; on p. 246, after line 5 : The synthesis of the first derivative of bicyclo [6.2. 0] decapentaene was recently reported by G. Schröder and H. Röttele, *Angew. Chem.*, **80**, 665 (1968).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1225—1233 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1235–1240 (1968)

# 3H-PHENOTHIAZINE-3-ONES

## XIII*) THE MECHANISM OF THE CONVERSION OF HALOGENO-PHENOTHIAZINES INTO HALOGENO-PHENOTHIAZONES

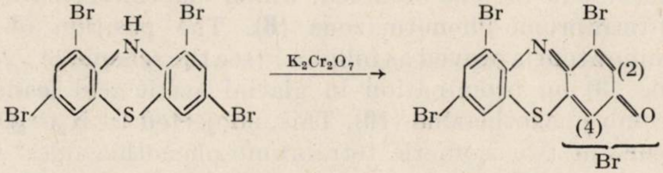
C. BODEA and M. TERDIC

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Cluj, str. Donath nr. 59–65

*Received November 6, 1967*

It is demonstrated that during conversion of halogeno-phenothiazines into halogeno-phenothiazones under the action of potassium dichromate in glacial acetic acid halogenation occurs in the position 4, and not a hydracid addition.

In our previous paper [1] concerning the conversion of bromo-phenothiazines into bromo-3H-phenothiazine-3-ones (bromo-phenothiazones) under the action of potassium dichromate in boiling glacial acetic acid, it has been shown that the bromine atom expelled from position 3 reappeared on the quinoniminic nucleus of the formed phenothiazone. This transformation which leads, for example in the case of 1, 3, 7, 9-tetrabromo-phenothiazine, to the tetrabromo-phenothiazone, according to the reaction



has raised two problems which could not be certainly explained : namely which is the mechanism of the fixation of the bromine atom on the quinoniminic nucleus and what is the location of the bromine atom on this nucleus. In the mentioned work the position 4 was admitted as probable.

As concerns the reaction mechanism one may admit that the bromine atom expelled from position 3 may add as hydrobromic acid to the quinoniminic nucleus of the phenothiazone through a 1,4-type addition.

---

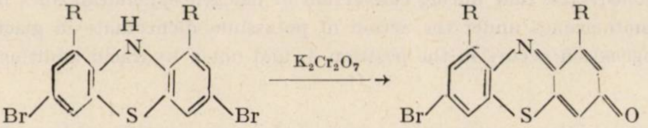
*) 3H-Phenothiazine-3-ones XII. C. BODEA and M. TERDIC, *Liebigs Ann. Chem.*, **698**, 186 (1966).

[1] C. BODEA and M. RĂILEANU, *Liebigs Ann. Chem.*, **631**, 194 (1960).

In fact, in other works,[2,3] it has been shown that the hydracids (HCl and HBr) add to the quinoniminic nucleus of the phenothiazones, but the position of the halogen atom (2 or 4) could not be proved. However it seems more probable that the $K_2Cr_2O_7$ present in excess determine the oxidation of the hydrobromic acid to elemental bromine, followed by bromination of the quinoniminic ring.

In order to dispose of convincing evidences in favour of one or the other of these alternatives, we tried first to elucidate the location of the halogen atom in the case of hydracids additions to the quinoniminic nucleus of the halogeno-phenothiazones in which the position 1,7 and 9 are occupied.

Having investigated more closely the influence of the reaction time on the conversion of the bromo-phenothiazines into bromo-phenothiazones, we found that if the reaction time is reduced to one minute only, one can isolate from the reaction products by column chromatography on $Al_2O_3$, the phenothiazones which contain one bromine atom less than the bromo-phenothiazines submitted to the oxidation. Thus, starting from 3,7-dibromo-(**1**) and from 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine-(**2**) one could isolate 7-bromo-(**3**) respectively 1,7,9-tribromo-phenothiazone-(**4**) :



**1, 2** **3,4**

**1, 3** R=H

**2, 4** R=Br

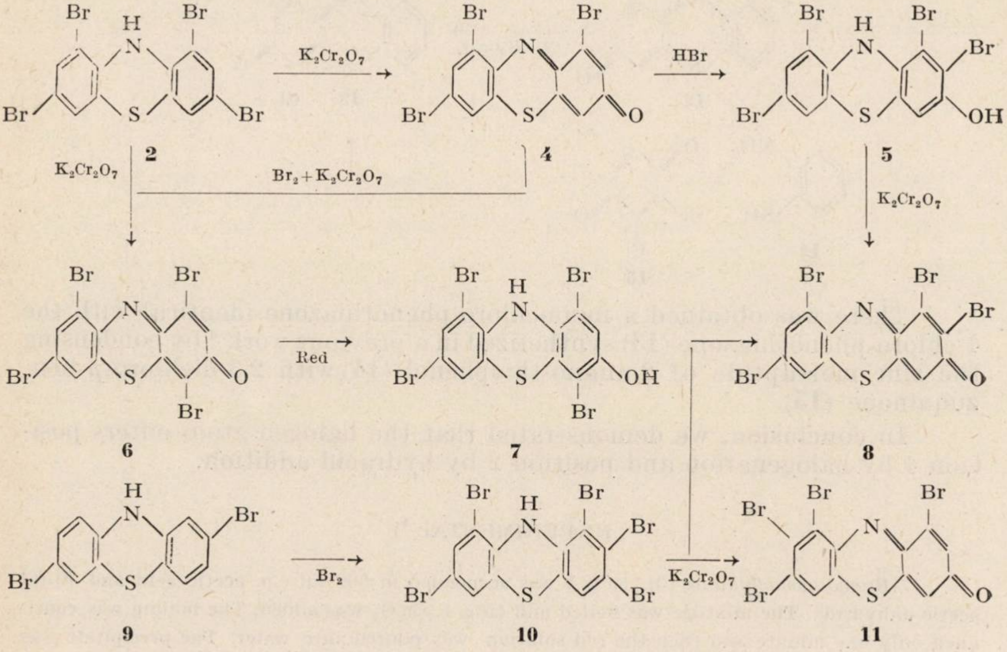
Performing the HBr addition to **4**, the 3-hydroxy-1,2,7,9-tetrabromo-phenothiazine (**5**) was obtained, which was converted by oxidation into 1,2,7,9-tetrabromo-phenothiazone (**8**). The position of the newly entered bromine atom is proved as follows : (see the scheme 1) : 2,7 dibromo-phenothiazine (**9**) on bromination in glacial acetic acid leads to 1, 2, 3, 7, 9-pentabromo-phenothiazine (**10**). This, subjected to $K_2Cr_2O_7$ oxidation gave a mixture of two isomeric tetrabromo-phenothiazones which were separated by chromatography on $Al_2O_3$. The isomer **8**, that is 1,2,7,9-tetrabromo-phenothiazone, is identical with the product obtained by HBr addition to **4** followed by oxidation. Thus, the evidence was brought that in the case of the HBr addition to the quinoniminic ring, the bromine atom is located in position 2. Generalizing, we can state that on adding a hydracid molecule to the quinoniminic ring of phenothiazones the halogen atom enters position 2.

---

[2] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **620**, 88 (1959).

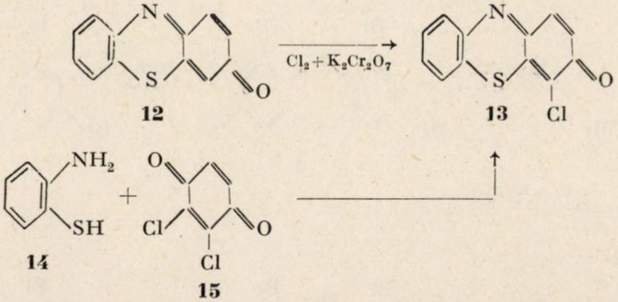
[3] C. Bodea, M. Răileanu and I. Silberg, *Anal. Şti. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi Sect. I*, **6**, 1023 (1960).

Scheme 1.



If the action of the potassium dichromate in glacial acetic acid on 3,7-dibromo-(**1**) and 1,3,7,9-tetrabromo-phenothiazine (**2**) is prolonged up to 15 minutes, respectively to one hour, a bromo-phenothiazone with the same number of bromine atoms in the molecule as the starting compound was obtained as main reaction product. Thus, starting for example from 1, 3, 7, 9-tetrabromo-phenothiazine (**2**), a tetrabromo-phenothiazone was obtained which is neither identical with the tetrabromo-phenothiazone **8** nor with **11**. The hydroxy-derivative **7** is also different from the hydroxy-derivative **5**. Consequently, the newly entered bromine atom can be located only in position 4. Since the HBr addition leads — as it was demonstrated before — to the entering of the bromine atom in position 2, one must admit that in this case the oxidation of HBr took place, followed by the bromination of the quinoniminic ring in position 4. In order to confirm this, we have performed the bromination of 1, 7 , 9-tribromo-phenothiazone (**4**) in boiling glacial acetic acid in the presence of potassium dichromate, that is, in the conditions of the conversion of halogeno-phenothiazines into halogeno-phenothiazones. The 1, 4, 7, 9-tetrabromo-phenothiazone (**6**) which was obtained was identical with the compound resulted by dichromate oxidation of the 1, 3, 7, 9-tetrabromo-phenothiazine (**2**).

In order to prove that by halogenation of unsubstituted phenothiazone the first halogen atom enters also position 4, we submitted phenothiazone (**12**) to chlorination in boiling glacial acetic acid in the presence of $K_2Cr_2O_7$.



There was obtained a monochloro-phenothiazone identical with the 4-chloro-phenothiazone (**13**) synthetized in a previous work [4] by condensing the zinc mercaptide of 2-amino-thiophenol (**14**) with 2,3-dichloro-*p*-benzoquinone (**15**).

In conclusion, we demonstrated that the halogen atom enters position 4 by halogenation and position 2 by hydracid addition.

## EXPERIMENTAL *)

*7-Bromo-phenothiazone* (**3**). 10 g **1** was suspended in 500 ml c.p. acetic acid and 40 ml acetic anhydride. The mixture was boiled and 15 g $K_2Cr_2O_7$ was added. The boiling was continued only one minute and then the red solution was poured into water. The precipitate was filtered, washed with water and dried in air. The filtered solution was extracted with toluene and the toluene solution worked up as usually. The dried precipitate was added to the toluene extract (about 1 l) and the water removed by distillation of half of the solvent. After cooling at room temperature, the concentrated toluene solution was filtered from some impurities and then chromatographed on 1 kg $Al_2O_3$ (activity 3) using toluene as eluant. First 4,7-dibromo-phenothiazone (1.25 g m.p. 231°) (lit.[1] m.p. 239–240°) was eluted from the column and then the compound **3**. By concentration to a small volume **3** was obtained as brick-red needles with m.p. 201–202° (0.51 g; 6.4%) For analysis, **3** was sublimated in vacuum at 150–160° in a slight $N_2$ stream.

Anal. *found*: Br 27.07%; *calcd.*: $C_{12}H_6BrNOS$ Br 27.35%.

*1, 7, 9-Tribromo-phenothiazone* (**4**). 10 g **2** was dissolved in 1 l boiling c.p. acetic acid and 25 ml acetic anhydride and then 15 g $K_2Cr_2O_7$ added. The boiling was continued for 1 minute. The red solution was poured into water and the crude reaction product was purified by chromatography from toluene solution. From the column were first eluted small quantites of **6** and then the compound **4**. Red-brown needles with m.p. 232° (2.6 g 30%).

Anal. *found*: Br 53.07%; *calcd.*: $C_{12}H_4Br_3NOS$, Br 53.28%.

If the elution is continued, a pink coloured compound is obtained with m.p. 238–239° (from ethanol; with slight decomp. in sealed capillary). The IR-spectra are identical with those of 1, 3, 7, 9-tetrabromo-phenothiazine-5-oxide known from our previous work.[5] The SO band is at 1051 $cm^{-1}$.

---

*) The melting points are uncorrected.

[4] M. Terdic and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 833 (1968).

[5] C. Bodea and M. Răileanu, *Zhur. obshchei Khim.*, **30**, 1131 (1960).

*3-Hydroxy-1, 2, 7, 9-tetrabromo-phenothiazine* (**5**). 0.15 g **4** was dissolved in 20 ml boiling c.p. acetic acid and then 2 ml HBr solution in acetic acid was added through the refrigerator. The solution was immediately decolorized. The boiling was continued for 3 minutes and cooled. The compound **5** crystallized as very fine greenish needles with m.p. 220—222° (decomp.) ; from o. diclorobenzene with 1 drop phenylhydrazine (0.13 g, 73 %).

Anal. *found* : Br 61.00 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Br_4NOS$, Br 60.21 %.

*1,4,7,9-Tetrabromo-phenothiazone* (**6**). a) Improved method of an older procedure.[1] 5 g **2** was treated with 500 ml c.p. acetic acid and 15 g $K_2Cr_2O_7$ and the mixture boiled for one hour. The red, hot solution was filtered. On cooling the reaction product crystallized in red-brown long needles. The product contained only traces of **4** which were eliminated by recrystallization from glacial acetic acid. The compound **6** has no m.p. because an allotropic transformation : on heating the needle crystals were converted into rhombic ones which showed no sharp m.p. The rhombic form may be also obtained by recrystallization from toluene. A new recrystallization from glacial acetic acid regenerated the needle crystals. Yields 2.75 g, 63 %.

b) 0.2 g **4** was treated with 20 ml c.p. acetic acid, 0.4 g $K_2Cr_2O_7$ and the mixture heated to boiling. Then 0.05 ml bromine dissolved in 2 ml acetic acid were slowly added and the mixture kept to boiling for 3 minutes and the hot solution was filtered. On cooling, **6** deposited as red-brown needles. Yields 1.1 g, 50 %. The IR-spectra of the product **6** a and b were identical with those of an authentic sample.[1]

*3-Hydroxy-1,4,7,9-tetrabromo-phenothiazine* (**7**). 0.2 g **6** was treated with 3 ml. *o*-dichlorobenzol, 3 drops of phenylhydrazine and the mixture brought to boiling. The colour of the solution became yellow and then hot filtered. After cooling, **7** crystallized as long yellow prisms with m.p. 224—225° (from *o*-dichlorobenzol and 1 drop phenylhydrazine) (sealed capillary) Lit.[1] m.p. 220°—221° (decomp.). Yields 0.15 g, 75 %.

The IR-spectra are identical with those of an authentical sample.[1]

*1,2,7,9-Tetrabromo-phenothiazone* (**8**). a) 0.13 g **5** were treated with 35 ml c.p. acetic acid and 0.3 g $K_2Cr_2O_7$ and then the mixture was boiled for 4 minutes. After cooling, **8** crystallized as fine red-brown needles (0.1 g). These were chromatographed on 300 g Al-oxide from toluene solution yielding 50 mg **8** with m.p. 247—248°.

Anal. *found* : Br 60.98 % ; *calcd.* : $C_{12}H_3Br_4NOS$, Br 60.44 %.

b) 1 g **10** was refluxed for 3 minutes with 75 ml c.p. acetic acid and 2 g $K_2Cr_2O_7$. The hot solution was filtered and poured into water. The red precipitate was filtered, washed with water, dried and chromatographed from toluene solution on Al-oxide (200 g, activity 3). From the column was eluted the mixture of two tetrabromo-phenothiazone **8** and **11**. By concentration of the toluene solution to a small volume only the isomer **11** much less soluble (see below) crystallized. For full elimination of the compound **11**, the solution was again chromatographed on 300 g Al-oxide. There were collected 10 fractions from which only in the first three the compound **11** was missing. The concentration of these three fractions gave 40 mg **8** with m.p. 247° (from acetic acid). The IR-spectra of the compounds **8** a and b were identical.

*2,7-Dibromo-phenothiazine* (**9**). Modification of the Farrington method[6]. 10 g bis-(2-nitro-4-bromophenyl)-sulfide,[6] 75 ml diethylene glycol, 4 g NaOH and 30 ml 98 % hydrazine hydrate were mixed and gentle boiled for one hour. The next day the compound **9** was filtered, washed well with ethanol, water, again with ethanol and then dried at 110° ; greenish glossy plates m.p. 213° without recrystallization (4.25 g). The diethylene glycol solution was poured into water and the precipitate after chromatography on Al-oxide gave in addition 0.75 g **9** m.p. 213°. Total yields 5.0 g, 56.6% (lit.[6] yield 10%).

---

[6] J. J. Farrington, *Austral. J. Chem.*, **12**, 196 (1959) ; *Chem. Abstr.*, **53**, 21970 (1959).

*1, 2, 3, 7, 9-Pentabromo-phenothiazine* (**10**). 1 g **9** was dissolved in 50 ml boiling c.p. acetic acid, the gas burner removed and then 0.86 ml bromine dissolved in 10 ml glacial acetic acid added at such a rate that the boiling was maintained. The compound **10** crystallized before the whole quantity of bromine was added. After cooling it was filtered, washed with acetic acid, with water and dried. Greenish needles, m.p. 239—240° (from *o*-dichlorobenzene) 1.22 g 74%. Anal. *found* : Br. 67.27%; *calcd* : $C_{12}H_4Br_5NS$, Br 67.29%.

*1,7,8,9-Tetrabromo-phenothiazone* (**11**). On concentration of the toluene solution at about 20 ml (see the preparation of the compound **8**, method b) the compound **11** crystallized in very fine long red-brown needles with m.p. 258—260° (from toluene). Yields, 35 mg.

Anal. *found* : Br 60.48%; *calcd.* : $C_{12}H_3Br_4NOS$, Br 60.44%.

*4-Chloro-phenothiazone* (**13**). 1 g **12**, 3 g $K_2Cr_2O_7$ and 100 ml c.p. acetic acid were mixed, brought to boilling and cooled. Then 15 ml acetic acid saturated with chlorine at room temperature was added and the mixture boiled again for 2 minutes. After cooling the solution was poured into water, the precipitate filtered, washed with water and dried. The crude **13** was purified by chromatography on 1 kg $Al_2O_3$ using toluene as eluant. Red-brown crystalls, m.p. 217—218° (from toluene), 0.38 g, 33%. The IR-spectra were identical with those of 4-chloro-phenothiazone[4].

*Instrument.* For recording the IR-spectra, a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets.

*Acknowledgements.* The authors are indebted to Mrs. Maria Breban, who led the micro-analytical determinations, and to Mr. Viorel Voevod for recording the IR-spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1241–1244 (1968)

# 3H-PHENOTHIAZINE-3-ONES

## XIV*) NEW 4-HALOGENO-PHENOTHIAZONES

M. TERDIC and C. BODEA

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Cluj, str. Donath, 59–65

*Received November 6, 1967*

By chlorination or bromination of phenothiazone and of some halogeno-phenothiazone in boiling 100% acetic acid in the presence of potassium dichromate, a halogen atom is introduced in position 4. The method allows the preparation of a series of new halogeno-derivatives which could be hardly obtained by other ways. The potassium dichromate hinders the reduction of the quinoniminic system and consequently the hydracids addition.

It has been shown in a previous paper that by chlorination of 3H-phenothiazine-3-one (phenothiazone) in boiling c.p. acetic acid in the presence of potassium dichromate, one chlorine atom was introduced in position 4 by electrophylic substitution. In the same conditions, by bromination of 1,7,9-tribromo-phenothiazone, the 1,4,7,9-tetrabromo-phenothiazone was obtained.[1]

In the present work, this halogenation method is extended to other chloro- and bromo-phenothiazones with the position 4 unoccupied.

The presence of $K_2Cr_2O_7$ is necessary in this reaction to prevent the addition of hydracids to the quinoniminic nucleus, which would lead to a mixture of products which can be difficultly separated. In the presence of dichromate, the hydracids formed in the reaction are oxidized to halogenes, so that a sole halogenation product in position 4 was obtained.

The halogenated phenothiazones prepared by the new method are shown in table 1.

For the phenothiazone chemistry it is very important to establish that the halogenation occurs only in position 4, whereas the other nucleus considered aromatic remains unaffected even in the case when it is unsubstituted. Consequently, in position 4 the greatest electronic density results which can be explained by the influences produced by the iminic nitrogen (mesomeric effect) and by the sulfur atom (inductive effect). This is an essential difference with respect to phenothiazine which has in position 4 (and 6) the lowest electronic density.[2]

---

*) 3H-Phenothiazine-3-ones. XIII, see reference 1.

[1] C. Bodea and M. Terdic, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1235 (1968).

[2] S. Odiot and F. Tonnard, *J. Chem. Phys.*, **61**, 382 (1964).

*Table 1*

**Halogenation in the presence of potassium dichromate**

| Starting material | Reaction products |
|---|---|
| Phenothiazone | 4-Bromo-phenothiazone |
| 1-Chloro- (or bromo- ) phenothiazone | 1,4-Dichloro- (or dibromo-) phenothiazone |
| 2-Chloro- (or bromo- ) phenothiazone | 2,4-Dichloro- (or dibromo-) phenothiazone |
| 7-Chloro- (or bromo- ) phenothiazone | 4,7-Dichloro- (or dibromo-) phenothiazone |
| 8-Chloro- (or bromo- ) phenothiazone | 4,8-Dichloro- (or dibromo-) phenothiazone |
| 2,7-Dichloro- (or dibromo-)phenothiazone | 2,4,7-Trichloro- (or tribromo-) phenothiazone |
| 1,7,9-Trichloro-phenothiazone | 1,4,7,9-Tetrachloro-phenothiazone |

From the starting phenothiazones presented in table 1, only 2,7-dichloro- and 2,7-dibromo-phenothiazone are new compounds. They were obtained from 2,7-dichloro- respectively 2,7-dibromo-phenothiazine by $FeCl_3$ oxidation. The preparation of the other phenothiazones was described in our previous paper.[1,3-5]

## EXPERIMENTAL *)

*General method of bromination.* 0.2 g Compound was treated with 20 ml acetic acid**), 0.4 g $K_2Cr_2O_7$ and the mixture was boiled. Then 0.08 ml bromine dissolved in 2 ml acetic acid was added and the boiling continued for 2—3 minutes. On cooling, in most cases the brominated compound crystallized. In some case the reaction product was poured into water, the precipitate filtered off, washed with water, dried and chromatographed on $Al_2O_3$ activity 3 from toluene solution. After concentration to a small volume, the toluene solution deposited the purified compound which was recrystallized if necessary.

*General method of chlorination.* 0.2 g Compound was treated with 0.4 g $K_2Cr_2O_7$ and 20 ml acetic acid and the mixture was boiled and cooled to room temperature. Then 1.6 ml acetic acid freshly saturated with chlorine was added and the mixture boiled again for 3 minutes. The reaction product was worked up in the same manner as the brominated compounds.

*4-Bromo-phenothiazone* (**1**) was obtained by bromination of phenothiazone following the general method. After chromatography **1** was obtained as red-brown needles, m.p. 199—202°, 0.10 g (35%).

Anal. *found*: Br 27.37%; *calcd.*: $C_{12}H_6BrNOS$, Br 27.35%.

*1,4-Dichloro-phenothiazone* (**2**) was prepared by chlorination of 1-chloro-phenothiazone following the general method. The chromatography afforded **2** as deep-red almost black needles, m.p. 187—188°, 0.12 g (52%).

Anal. *found*: Cl 24.51%; *calcd.*: $C_{12}H_5Cl_2NOS$, Cl 25.13%.

---

*) All m.ps. are uncorrected.

**) 100% acetic acid was used in this work.

[3] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.Române, Fil. Cluj*, **11**, 325 (196).

[4] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 171 (1958).

[5] M. Terdic and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 833 (1968).

*1,4-Dibromo-phenothiazone* (**3**) was obtained by bromination of 1-bromo-phenothiazone. After chromatography **3** was obtained as deep-red crystals, m.p. 226–227°, 0.11 g (44 %).

Anal. *found* : Br 43.06 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Br_2NOS$, Br 43.07 %.

*2,4-Dichloro-phenothiazone* (**4**) was prepared by chlorination of 2-chloro-phenothiazone. The reaction product precipitated with water was recrystallized from toluene yielding 0.1 g (50 %) **4** as red glossy needle prisms, m.p. 211–213°. The IR spectra were identical with those of an authentic sample.[5]

*2,4-dibromo-phenothiazone* (**5**) was prepared by bromination of 2-bromo-phenothiazone following the general method. Red-brown needles, m.p. 232°, (after recrystallization from glacial acetic acid) 0.13 g (52 %). The IR spectra were identical with those of an authentic sample.[5]

*4,7-Dichloro-phenothiazone* (**6**) was obtained by chlorination of 7-chloro-phenothiazone. Red-brown glossy needles, m.p. 240–242° (from toluene) 0.1 g (50 %).

Anal. *found* : Cl 24.68 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Cl_2NOS$, Cl 25.13 %.

*4,7-Dibromo-phenothiazone* (**7**) was prepared by bromination of 7-bromo-phenothiazone following the general method. Red-brown needles, m.p. 230–231°, 0.13 g (52 %). The IR spectra were identical with those of an authentic sample.[4]

*4,8-Dichloro-phenothiazone* (**8**) was obtained by chlorination of 8-chloro-phenothiazone following the general method. By recrystallization from glacial acetic acid **8** was obtained as red-brown needles, m.p. 256–257° 0.1 g (50 %).

Anal. *found* : Cl 24.92 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Cl_2NOS$, Cl 25.13 %.

*4,8-Dibromo-phenothiazone* (**9**) was prepared by bromination of 8-bromo-phenothiazone. Red-brown needles, m.p. 251–252°, 0.16 g (52 %).

Anal. *found* : Br 42.85 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Br_2NOS$, Br 43.07 %.

*2,7-Dichloro-phenothiazone* (**10**). 1 g 2,7-Dichloro-phenothiazine[6] was dissolved in 75 ml boiling glacial acetic acid and then a solution of 75 % acetic acid containing 6 g $FeCl_3.6H_2O$ was added. The solution became deep-red. The mixture was stirred at 90–100° for 30 minutes and then again 3 g $FeCl_3$ were added. The heating and stirring were continued for another 30 minutes and then the solution was poured into water. The resulted red-violet precipitate was filtered, washed with water, dried and purified by chromatography on $Al_2O_3$ from toluene solution. Red-brown crystals, m.p. 216–218°, 0.2 g (18 %).

Anal. *found* : Cl 25.04 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Cl_2NOS$, Cl 25.13 %.

*2,7-Dibromo-phenothiazone* (**11**). 1 g 2,7-Dibromo-phenothiazine[1] was oxidized with $FeCl_3$ in the same conditions as 2,7-dichloro-phenothiazine (see above). After chromatography on Al-oxide from toluene solution, **11** was obtained as red-brown needle prisms, m.p. 217–219°. 0.1 g (10 %).

Anal. *found* : Br 43.40 % ; *calcd.* : $C_{12}H_5Br_2NOS$, Br 43.07 %.

*2,4,7-Trichloro-phenothiazone* (**12**) was obtained by chlorination of **10** following the general method. Red-brown needles m.p. 228–229° (from acetic acid), 0.15 g (68 %).

Anal. *found* : Cl 34.24 % ; *calcd.* : $C_{12}H_4Cl_3NOS$, Cl 33.63 %.

---

[6] K. J. Farrington, *Austral. J. Chem.*, **12**, 196 (1959), *Chem. Abstr.*, **53**, 21970 (1959).

*2,4,7-Tribromo-phenothiazone* (**13**) was prepared by bromination of **11** following the general method. Red-brown long needles, m.p. 225—227°, 0.15 g (52%).

Anal. *found* : Br 54.25%; *calcd.* : $C_{12}H_4Br_3NOS$. Br 53.28%.

*1,4,7,9-Tetrachloro-phenothiazone* (**14**) was obtained by chlorination of 1,7,9-trichloro-phenothiazone following the general method. Red-brown crystals, m. p. 241—143°, 0.1 g (50%).

Anal. *found* : Cl 40.12%; *calcd.* : $C_{12}H_3Cl_4NOS$, Cl 40.40%.

*Instrument.* The IR spectra were recorded by a double-beam Carl Zeiss Jena spectrophotometer UR-10. The samples were prepared as KBr pellets.

*Acknowledgements.* The authors are indebted to Mrs. Maria Breban who led the microanalytical determinations, and to Mr. Viorel Voevod for recording the IR spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1245–1249 (1968)

# ONE-STEP CONVERSION OF A 3α, 6α-DITOSYLOXY-5β-STEROID INTO THE CORRESPONDING $\Delta^4$-3-OXO DERIVATIVE

F. HODOŞAN, ALEXANDRA POP-GOCAN and N. ŞERBAN

Academy of the Socialist Republic of Romania, Institute of Chemistry, Cluj, str. Donath, 59–65

*Received December 1, 1967*

Methyl 3α, 6α-ditosyloxy-5β-cholanate reacts with dimethyl sulfoxide in the presence of collidine affording methyl 3-oxo-$\Delta^4$-cholenate in a yield of about 35%, besides a series of other ketonic and non-ketonic compounds.

In recent years a good deal of papers have been devoted to the utilization of dimethyl sulfoxide (DMSO) as a reagent.[1] It was observed that the halo and tosyloxy derivatives react with DMSO giving mixtures of olefins, alcohols, carbonyl compounds and oxysulfonium salts. These transformations have been studied from the mechanistic point of view by Kornblum,[2] Winstein,[3] Hunsberger [4] and Goutarel.[5] Their results are pictured in Scheme 1.* Very recently, Moffatt and Torssell [6] suggested that the formation of carbonyl compounds — usually termed Kornblum's reaction or solvolytic oxidation [7] — proceeds through a cyclic intermediate (scheme 2). This reaction is favoured by the presence of a base such as $KHCO_3$ or collidine.([5,7])

Kornblum's reaction was rarely applied in the field of steroid compounds.([5,7-10]) Of great interest are especially the stereochemical implications of these investigations. Thus, D. N. Jones,[7] working on a series of monosulfonic esters of 5α-cholestanols (mesylates and tosylates), reported that ketones can be obtained in yields of preparative significance only with 3β and 7β substituted compounds; e.g. 3 β-tosyloxy-5α-cholestane affords the 3-ketone in a yield of 64%, whereas 6α-tosyloxy-5α-cholestane gives rise chiefly to the corresponding olefin.

---

* Goutarel's proposal [5] that a common intermediate proceeds to ketone and olefin is not consistent with certain experimental data. It seems, therefore, that elimination and oxidation does not involve the common dimethylalkoxysulfonium intermediate ; the former proceeds, very probably, through a direct mechanism. [8,9]

[1] C. Agami *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 1021 ; W. W. Epstein and F. W. Sweat, *Chem. Rev.*, **67**, 247 (1967).

[2] N. Kornblum J. W. Powers, G.J. Anderson, W. J. Jones H. O. Larson, O. Levand and W. M. Weaver, *J. Amer Chem. Soc.*,**79** , 6562 (1957) ; N. Kornblum, W. J. Jones and G. J. Anderson *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4113 (1959).

[3] S. G. Smith and S. Winstein *Tetrahedron*, **3**, 317 (1958).

[4] I. M. Hunsberger and J. M. Tien. *Chem. and Ind.*, **1959**, 88.

[5] F. X. Jarreau, B. Tchoubar, and R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**,887.

[6] A. H. Fenselau and J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1762 (1966) ; K. Torssell, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4445.

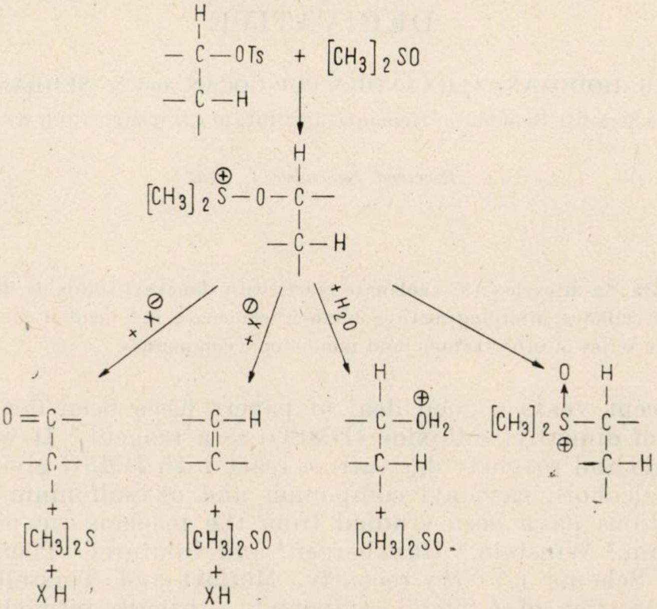
[7] D. N. Jones and M. A. Saeed, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4657.

[8] R. N. Iacona, A. T. Rowland and H. R. Nace, *J. Org. Chem.*, **29**, 3495 (1964).

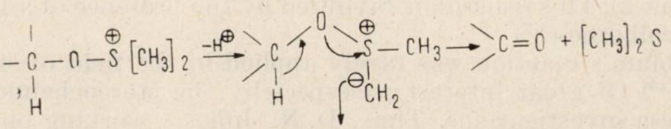
[9] H. R. Nace and R. N. Iacona *J. Org. Chem.*, **29**, 3498 (1964).

[10] F. X. Jarreau *Dissertation*, Paris, 1965.

Scheme 1



Scheme 2



Jones' findings [7] led us to consider the possibility of an one-step conversion of a 3α, 6α-distosyloxy-5β-steroid into the corresponding Δ⁴-3-oxo derivative under the action of DMSO. We wish to emphasize that such a transformation would be of special interest in the synthesis of steroid hormones starting with 3,6-dihydroxylated precursors.[11]

Since we found no data concerning the influence of the A/B ring junction on the chemical behaviour of the 6α-tosyloxy group, we investigated firstly the action of DMSO on methyl 6α-tosyloxy-5β-cholanate (I) chosen as a model substance. We observed that under the conditions reported by Jones [7] (heating at 100° for 3 hours with a large excess of DMSO and 1 mol of collidine) a considerable part of the starting substance (I) remained unchanged. Extending the reaction time up to 5 hours, a complete conversion of compound I was brought about. The thin layer chromatography of the crude reaction product indicated the presence of a large olefin fraction very slightly contaminated by a ketonic one. Recrystallization from methanol gave an unsaturated compound in a high yield whose characteristic IR bands (800 and 838 cm$^{-1}$) are consistent with a 5,6 double bond. The absence of a band around 745 cm$^{-1}$ from the spectrum of the crude reaction product showed that the elimination took place exclusively according to the Saytzeff rule (fig. 1).

---

[11] F. Hodoşan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 249 (1962).

As it was expected, introduction of an additional tosyloxy group at C —3 resulted in the formation of a far more complex reaction product.

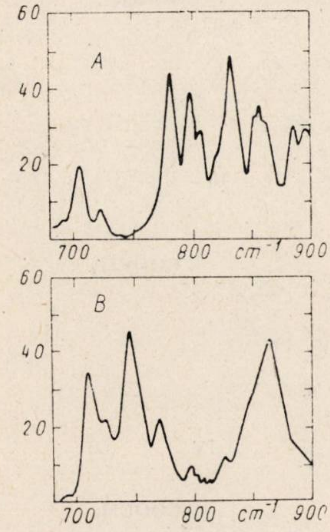


Fig. 1. — Infrared spectrum (in KBr) of : *A* methyl $\Delta^5$-cholenate (II) ; *B*, methyl $\Delta^6$-5β-cholenate.

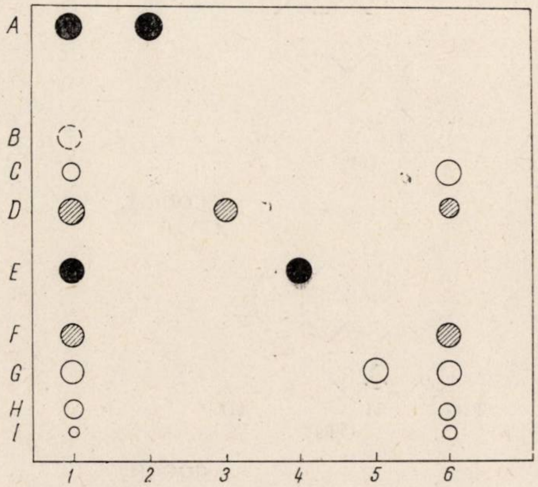


Fig. 2. — Thin layer chromatogram on silica gel G (solvent system : cyclohexane-ether) of : *1*, crude reaction product; *2*, methyl $\Delta^{3,5}$-choladienate (IV), *3*, methyl 3-oxo-$\Delta^4$-cholenate (V) ; *4*, 3β-hydroxy-$\Delta^5$-cholenate (VI), *5*, 3,6-dioxo-5β-cholanate ; *6*, ketonic fraction isolated using Girard-Săndulescu reagent P.

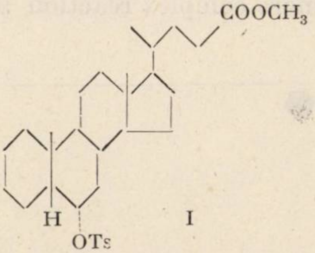
Thus, methyl 3α, 6α-ditosyloxy-5β-cholanate (III), treated as above, afforded a mixture of six ketonic (*C*, *D*, *F*, *G*, *H*, *I*) and three non-ketonic (*A*, *B*, *E*) components (Fig. 2, no 1). Comparison with pure standard substances (fig. 2, no 2 —5) enabled the identification of the following compounds :

*A* : methyl $\Delta^{3,5}$-choladienate (IV)
*D* : methyl 3-oxo-$\Delta^4$-cholenate (V)
*E* : methyl 3β-hydroxy-$\Delta^5$-cholenate (VI)
*G* : methyl 3,6-dioxo-5β (or/and 5α)-cholanate (VII)

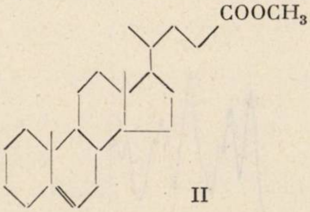
The spots *H* and *I* are very probably hydroxyketones.

The work- up of this mixture using the Girard-Săndulescu reagent *P* yielded a fraction containing the ketonic components only (fig. 2, no 6).

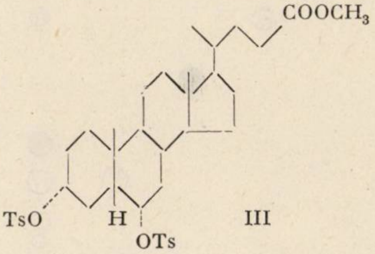
Crystallization of the crude reaction product from methanol afforded a product, in a yield of about 60 %, with unprecise m.p., which contained nearly the whole quantity of $\Delta^4$-3-ketone (V) formed in the reaction, impurified with a large amount of diene IV. These components could be separated on an $Al_2O_3$ column; the pure ketone V was obtained in a yield of about 35%, besides 15% of diene IV. Methyl 3β-hydroxy-$\Delta^5$-cholenate (VI) was isolated chromatographically, in a yield of about 5%, from the methanolic mother liquor. The other components could not be obtained in pure form.


COOCH3
H
OTs

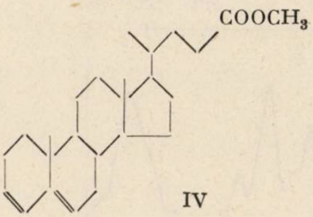
I



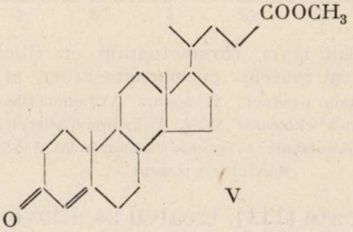
II


COOCH3
TsO
H
OTs

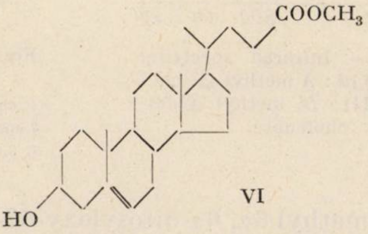
III



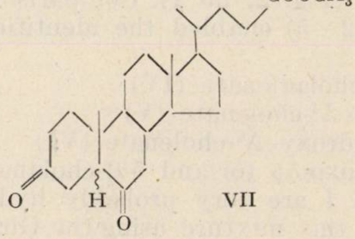
IV



V



VI



VII

## EXPERIMENTAL

*Action of DMSO on methyl 6α-tosyloxy-5β-cholanate (I).* A solution of 2 g of compound I in 20 ml of DMSO and 1.8 ml of collidine was heated at 100° for 5 hours. After cooling, the solution was poured into cold water, the precipitate filtered and dried. Two recrystallizations from methanol of the crude product (1.25 g) gave 0.8 g of methyl $\Delta^5$-cholenate (II), m.p. 78—80°, $[\alpha]_D = -43°$ (in chloroform).

IR data (in KBr): 800, 838 cm$^{-1}$ ($\Delta^5$).
$C_{25}H_{40}O_2$ (372.6) *Calcd.* : C, 80.59 ; H, 10.82
*Found* : C, 80.59 ; H, 10.86.

*Action of DMSO on methyl 3α, 6α-ditosyloxy-5β-cholanate* (*III*). Compound III (15 g) was dissolved in 120 ml of DMSO containing 5.8 ml of collidine and heated at 100° for 5 hours. After cooling, the solution was poured into cold water, extracted with ether, washed with dil. $H_2SO_4$ and finally with water. After drying over $MgSO_4$, the ether was completely removed and the residue macerated with 10 ml of methanol at —10°. After filtration, the residue was recrystallized from 15 ml of methanol giving a crystalline product (5g) formed chiefly from methyl $\Delta^{3,5}$-choladienate (IV) and methyl 3-oxo-$\Delta^4$-cholenate (V). These compounds were separated on a column of 120 g of alumina (activity IV) prepared with petrol ether. Elutions with 100 ml of petrol ether, 100 ml of petrol ether — benzene 3 : 1 and 130 ml of petrol ether-benzene 1 :1, gave 1.15 g of diene IV (identified by TLC and UV spectrum). Elutions with 150 ml of benzene and then with 350 ml of ether afforded 2.91 g of unsaturated ketone V, m.p. 124—126° (from methanol), no depression with an authentic sample.

The methanolic mother liquors were evaporated to dryness and chromatographed on 70 g of alumina (activity IV). Elutions with petrol ether — benzene (500 ml) gave 1.5 % diene IV and 0.6 % $\Delta^4$-3-ketone V. With benzene and benzene-ether (10 :1) 5 % methyl 3β-hydroxy-$\Delta^5$-cholenate (VI) (m.p. 144—146°, from methanol) was isolated.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1251–1256 (1968)

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES THIAZOLES. XX

## SYNTHÈSES DE QUELQUES CHLOROMÉTHYLE — ET FORMYL-DÉRIVÉS NOUVEAUX DU NAPHTYLAMINO-2-THIAZOLE

A. SILBERG et Z. FRENKEL

Laboratoire de Chimie organique, Université Babeş-Bolyai, Cluj, str. Arany János, 11

*Reçu le 24 avril 1967*

Le (α- ou β-naphtylacétylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole préparé par la méthode de Hantzsch est transformé à l'aide de la réaction Sommelet en 4-formyldérivés correspondants. Ces derniers, par condensation avec des substances à méthylène actif, donnent des azlactones, des acides acryliques et amino-acryliques et des pyrazolones thiazoliques.

Certains de ces produits permettent de leur attribuer des propriétés thérapeutiques présomptives.

Des études biologiques effectuées sur les naphtylamino-2-alkyl-ou aryl-4 ou -5-thiazoles ont conduit à la découverte dé leur effet bactéricide puissant [1,2] ou fongicide.[3] Certaines de ces substances ont été expérimentées du point de vue de leurs propriétés anti-oxydantes.[4]

En tenant compte de ces faits nous nous sommes proposé d'entreprendre la synthèse de nouveaux dérivés du naphtylamino-2-thiazole dont le noyau thiazolique renfermerait certaines fonctions capables de conférer à la molécule des effets thérapeutiques les plus importants ou de constituer des points de départ pour la préparation d'autres dérivés doués d'activité biologique.

En effet par la condensation en milieu anhydre de l'α-naphtylthiourée *1* avec la dichloracétone *2* il se forme le chlorhydrate d'α-naphtylamino-2-chlorométhyl-4-thiazole *3* qui après la neutralisation fournit la base libre *4*. Par l'acylation de l'amine *4* avec le chlorure de l'acide mono- ou di-chloracétique, il se forme, selon le cas, le (α-naphtylchloroacétylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole *5*, ou son dérivé dichloroacétylé *6*. Ces deux substances possèdent probablement le pouvoir bactéricide ou cyto-

---

[1] H. K. Puyari et M. K. Rout, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 257 (1954), *Chem. Abstr.*, **49**, 10267 (1955).

[2] G. N. Mahapatra et M. K. Rout, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 933 (1954); *Chem. Abstr.*, **50**, 961 (1956).

[3] N. K. Das, G. N. Mahapatra et M. K. Rout, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 55 (1955); *Chem. Abstr.*, **49**, 11626c (1955).

[4] J. R. Geigy, A. G. Brit. Pat., 984 013, 1965; *Chem. Abstr.*, **63**, 1952c (1965).

statique, étant donné que dans le cas de leurs analogues [5,6] resp. [6-9] décrits dans la littérature cette caractéristique avait été démontrée.

Le dérivé acétyle *7* obtenu sous l'action de l'anhydride acétique se transforme à l'aide de la réaction de Sommelet en (α-naphtylacétylamino)-2-formyl-4-thiazole *8*.

Comme les dérivés thiazolylacryliques sont doués de propriétés bactéricides [10] et quelques dérivés thiazolylpyrazoliniques sont connus comme des substances antihistaminiques et antispasmodiques [11] nous avons soumis le produit *8* à la réaction de Knöevenagel ce qui nous a permis d'isoler l'acide (α-naphtylacétylamino)-2-thiazolyl-4-acrylique, tandis que la condensation du même aldéhyde avec le phényl-1-méthyl-3-pyrazolone a fourni le (α-naphtylacétylamino)-2-thiazolyl-4-méthylidène-(phényl-1'-méthyl-3')-pyrazolone-5' *10*.

Il est à remarquer que l'aldéhyde *8* entre facilement en réaction avec d'autres substances qui contiennent un méthylène actif. Par ex. avec l'acétylacétate d'éthyle il se forme l'éther éthylique de l'acide β-[(α-naphtyl-acéthylamino)-2-thiazolyl-4)]-α-acétylacrylique *11*, tandis qu'avec l'acétylglycine ou l'acide hippurique on obtient des azlactones *12* et *13*.

Par ébullition prolongée dans l'acide acétique de l'azlactone *13* (cristaux jaunes au P. fus. de 277 à 78) on obtient un produit cristallin, incolore qui fond à une température plus basse (234 –35°), auquel nous avons attribué la formule *14* par suite de l'analyse élémentaire et spectrale (IR) ce qui semble indiquer la formation d'un produit intermédiaire de la première étape de l'hydrolyse de l'azlactone.

Tandis que dans le cas des azlactones *13* et *13a* (dérivées du 2-(β-naphtylacétylamino)-2-formyl-4-thiazole) les spectres en IR présentent une bande très intense à 1800 $cm^{-1}$, caractéristique des azlactones non saturées, le dérivé *14* n'accuse aucune absorption dans ce domaine. Par contre, à 1700 $cm^{-1}$ il fait ressortir une bande intense caractéristique des vibrations $\Delta\nu CO$ des acides à doubles liaisons α-β[12] ou des acylaminoacides.[13] En outre, le produit *14* présente une bande intense à 3330 $cm^{-1}$, ainsi qu'une plus faible à $3100^{-1}$ caractéristique des vibrations $\nu NH$ du groupement amidique secondaire [13] des acylamides.

Dans le cadre de ce même travail nous avons inclus la synthèse de quelques analogues β-naphtylaminiques des substances décrites ci-dessus en appliquant les mêmes méthodes, notamment : le chlorhydrate *3a*, l'amine *4a*, l'acétylamine *7a*, le dérivé formylé *8a*, l'acide acrylique *9a*, et l'azlactone 13*a*, dont les propriétés sont proches de leurs analogues α-naphtylaminiques.

---

[5] V. Hack, V. Kvita et J. Kolinsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 855 (1963).

[6] Fl. Gagiu et Al. Mavrodin, *Farmacia*, **14**, 21 (1966).

[7] I. Levi, A. E. Koller, G. Laflamme et W. R. Weed, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1135 (1960).

[8] A. Sweeny, T. S. Salmon, A. N. Fenster, I. Bekersky et J. Canter, *J. Med. Chem.*, **7**, 359 (1964).

[9] Al. Silberg, Z. Frenkel, L. Szotyori et V. Axente, *Farmacia*, **15**, 275 (1967).

[10] H. Saikachi et A. Tanaka, *J. Pharm. Soc. Japan*, **81**, 1512 (1961), *Chem. Zentr.*, **1966**, 905.

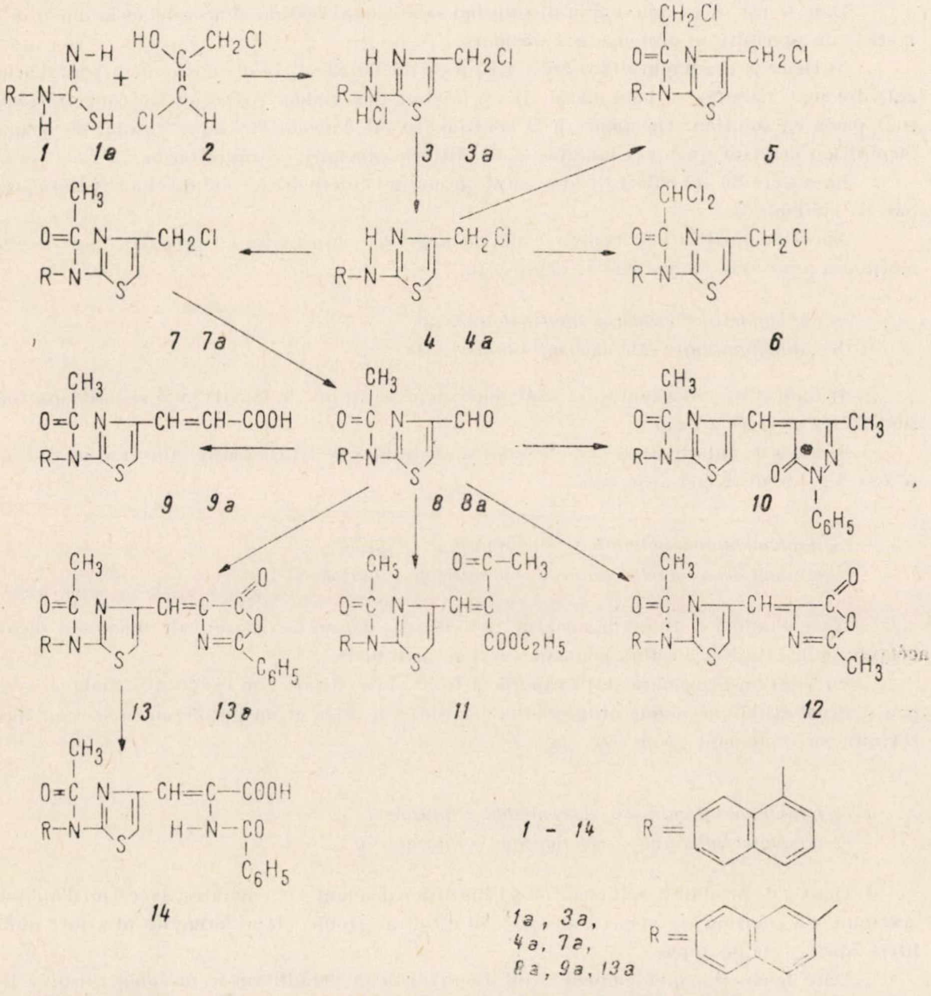
[11] P. N. Bhargava et S. C. Sharma, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 912 (1965).

[12] M. Avram et G. D. Mateescu, « Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică » Ed. tehnică, Bucarest, 1966, p. 456.

[13] F. Micheel et B. Schleppinghoff, *Chem. Ber.*, **88**, 763 (1955).

Il est à remarquer que, en comparaison des autres produits, les dérivés β-naphtylaminiques s'obtiennent avec des rendements inférieurs, et leur purification est plus difficile.

Les résultats de ce travail, ainsi que ceux des travaux antérieurs,[14-19] confirment une fois de plus, que la méthode de Sommelet, considérée au début comme d'une application exceptionnelle dans le domaine de la synthèse des aldéhydes thiazoliques,[20] est devenue actuellement la principale méthode de synthèse des formyl-4-thiazoles.



---

[14] A. Silberg, I. Simiti et H. Mantsch, *Chem. Ber.*, **94**, 2887 (1961).

[15] A. Silberg, I. Simiti, M. Farkaş, S. Silberg et H. Mantsch, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 513 (1962).

[16] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormoş, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1962**, 23.

[17] A. Silberg et Z. Frenkel, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1965**, 27.

[18] A. Silberg et A. Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 897 (1965).

[19] A. Silberg et Z. Frenkel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 2235.

[20] S. J. Angyal, *Org. Reactions*, **8**, 202 (1954).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *(α-naphtylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole. HCl. 3*
### *(β-naphtylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole. HCl. 3a*

a) On dissout 6 g d'α-naphtylthio-urée, à froid dans 325 ml d'acétone anhydre et on mélange avec 3,75 g de chloroacétone-1,3. Après 24 h à la température de la chambre on filtre le précipité cristallin abondant qui s'est formé.

Dans le cas de l'isomère β la dissolution se fait dans 500 ml d'acétone et la durée de formation du précipité se prolonge à 4—5 jours.

b) Deux g d'α-naphtylthio-urée, 1,25 g de dichloroacétone dissous dans 3,5 ml d'acétone anhydre sont chauffés au bain-marie. Il s'y produit une violente réaction au cours de laquelle tout passe en solution. On ajoute à la solution 10 ml d'alcool éthylique absolu, on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes et on filtre le précipité cristallin formé.

La pureté du sel chlorhydrique ainsi obtenu est inférieure à celle du chlorhydrate préparé par la méthode *a*.

Après la purification, l'épreuve du mélange des chlorhydrates préparés par les deux méthodes (*a* et *b*) ne donne pas de dépression.

### *(α-naphtylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 4*
### *(β-naphtylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 4a*

a) Cinq g de chlorhydrate *3* sont malaxés avec 10 ml de NaOH2n. Les cristaux formés sont filtrés et lavés à l'eau.

b) 0,5 g de chlorhydrate *3* ou *3a* sont dissous dans de l'alcool éthylique. La neutralisation se fait à l'aide du KOH alcoolique.

### *(α-naphtylchloroacétylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 5*
### *(α-naphtyldichloroacetylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 6*

Un g d'amine *4*, 10 ml de benzène anhydre et 0,5 ml de chlorure de mono-ou dichloroacétyle sont chauffés à reflux pendant 4,5 h au bain-marie.

La solution benzénique est évaporée à froid. Il se dépose un résidu qui malaxé avec un peu d'alcool éthylique donne un produit cristallin. On filtre et on purifie en se servant du dissolvant correspondant (voir tabl. 1).

### *(α-naphtylacétylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 7*
### *(β-naphtylacétylamino)-2-chlorométhyl-4-thiazole 7a*

Deux g de produit *3* sont chauffés à l'ébullition pendant 4—5 minutes, avec 6 ml d'anhydride acétique. La solution est versée dans 60—70 ml d'eau froide. Il se forme un précipité qui sera filtré après 1 h de repos.

Dans le cas de *3a* on emploie 8 ml d'anhydride et l'ébullition se prolonge jusqu'à 1,5 h.

### *(α-naphtylacétylamino)-2-formyl-4-thiazole 8*
### *(β-naphtylacétylamino)-2-formyl-4-thiazole 8a*

Trois g de produit *7* ou *7a* et 4 g d'urotropine sont dissous à chaud dans 25 ml d'acide acétique glacial. On dilue la solution acétique avec 25 ml d'eau. Le mélange est chauffé à l'ébullition pendant 30 mn. Après le refroidissement de la solution il se dépose l'aldéhyde *8*, resp. *8a*.

**Afin** de faciliter la formation du dépôt on peut ajouter à la solution acétique froide 30—50 ml d'eau.

*Acide (α-naphtylacétylamino)-3-thiazolyl-4-acrylique 9*
*Acide (β-naphtylacétylamino)-2-thiazolyl-4-acrylique 9a*

Un g d'aldéhyde *8* ou *8a*, 0,6 g d'acide malonique, 2 ml de pyridine et 0,15 ml de pipéridine sont chauffés pendant 1 h au bain-marie et ensuite 10 mn sur une toile métallique. La solution limpide est versée dans 20 ml de HCl2n. Il se forme aussitôt un précipité cristallin du produit *9*, resp. *9a*.

*(α-naphtylacétylamino)-2-thiazolyl-4-méthylidène-(phényl-1′-méthyl-3′)-pyrazolone-5 10*

0,5 g de produit *8* et 0,3 g de phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 sont bien mélangés et chauffées peu à peu sur un bain de glycérine jusqu'à 130—135°. A cette température le mélange de réaction se colore en rouge foncé et s'amollit. Le résidu est refroidi lentement sur le même bain, et chauffe de nouveau avec un peu d'alcool éthylique. La fraction insoluble dans l'alcool est constituée par le produit *10*.

*L'ester éthylique de l'acide β-[(α-naphtylacétylamino)-2-thiazolyl-4-]-α-acétylacrylique 11*

On laisse en repos pendant 24 h à 0° 0,5 g de produit *8*, 0,5 ml d'ester acétylacétique, 1 goutte de pipéridine et 2—3 gouttes d'alcool éthylique absolu. Dans cet intervalle de temps il se dépose le produit *11* cristallisé.

*Azlactone de l'acide α-acétylamino-β-[thiazolyl-4-(α-naphtyl-acétylamino)-2-]-acrylique 12*

1,2 g de produit *8*, 0,32 g d'acetylglycine, 16 g d'acétate de soude anhydre sont mélangés dans un mortier. Le mélange est chauffé à l'ébullition avec 1 ml d'anhydride acétique dans un bain de glycérine pendant 30 mn. La solution chaude est mélangée avec 5—10 ml d'alcool éthylique. Il se dépose aussitôt un précipité jaune cristallin. On filtre et on lave le précipité avec un peu d'eau chaude. La solution éthylique contient encore une petite quantité d'azlactone qu'on récupère par dilution avec de l'eau.

*Azlactone de l'acide α-benzoylamino-β-[thiazolyl-4-(α-naphtylacétylamino)-2-]-acrylique 13*
*Azlactone de l'acide α-benzoylamino-β-[thiazolyl-4-(β-naphtylacétylamino)-2-]-acrylique 13a*

0,75 g de produit *8* ou *8a*, 0,5 g d'acide hippurique, 0,25 g d'acétate de soude anhydre sont très bien mélangés et ensuite chauffés pendant 1 h au bain-marie avec 1,5 ml d'anhydride acétique. Le précipité jaune formé est lavé avec un peu d'alcool éthylique et ensuite avec un peu d'eau bouillante.

*Acide α-benzoylamino-β-[thiazolyl-4-(α-naphtylamino)-2]-acrylique 14*

Un g de produit *13* est dissous dans de l'acide acétique bouillant. Après une heure d'ébullition et refroidissement, se dépose un précipité cristallin à peu près blanc.

*Tableau 1*

**Nouveaux dérivés naphtylamino-2-thiazoliques**

| Produit | Formule (M) | | Aspect | Rdt % | F. °C (dissolvant) | | N % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Calculé | Trouvé |
| *3* | $C_{14}H_{12}N_2SCl_2$ | (311,1) | cristaux incolores | 90 | 218° | (alcool absol.) | 9,00 | 8,85 |
| *3a* | $C_{14}H_{12}N_2SCl_2$ | (311,1) | ” ” | 65 | 216–217° | ( ” ” ) | 9,00 | 9,30 |
| *4* | $C_{14}H_{11}N_2SCl$ | (274,6) | ” ” | 95 | 209° | (alcool) | 10,19 | 9,90 |
| *4a* | $C_{14}H_{11}N_2SCl$ | (274,6) | ” ” | 85 | 227–228° | (benzène + ligroïne) | 10,19 | 9,93 |
| *5* | $C_{16}H_{12}ON_2SCl_2$ | (351,–) | ” ” | 85 | 119–120° | (acide acétique) | 7,97 | 8,30 |
| *6* | $C_{16}H_{11}ON_2SCl_3$ | (385,5) | ” ” | 75 | 140–141° | (méthanol) | 7,26 | 7,60 |
| *7* | $C_{16}H_{13}ON_2SCl$ | (316,6) | ” ” | 90 | 126–127° | (alcool) | 8,84 | 8,55 |
| *7a* | $C_{16}H_{13}ON_2SCl$ | (316,6) | ” ” | 90 | 122–123° | ” | 8,84 | 9,15 |
| *8* | $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ | (296,1) | ” jaune pâle | 70 | 162–163° | ” | 9,45 | 9,26 |
| *8a* | $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ | (296,1) | ” ” | 70 | 152–153° | ” | 9,45 | 9,85 |
| *9* | $C_{18}H_{14}O_3N_2S$ | (338,1) | ” ” | 95 | 254° | (acide acétique) | 8,28 | 8,55 |
| *9a* | $C_{18}H_{14}O_3N_2S$ | (338,1) | ” ” | 85 | 217–218° | (alcool aqueux) | 8,28 | 8,53 |
| *10* | $C_{26}H_{20}O_2N_4S$ | (452,2) | ” orange | 65 | 236° | (acide acétique) | 12,38 | 12,65 |
| *11* | $C_{22}H_{20}O_4N_2S$ | (408,2) | ” incolores | 40 | 169° | (alcool) | 6,85 | 7,20 |
| *12* | $C_{20}H_{15}O_3N_3S$ | (377,1) | ” jaunes | 80 | 228° | ” | 11,13 | 10,94 |
| *13* | $C_{25}H_{17}O_3N_3S$ | (439,1) | ” ” | 75 | 278° | (benzène) | 9,56 | 9,85 |
| *13a* | $C_{25}H_{17}O_3N_3S$ | (439,1) | ” ” | 75 | 222° | (acide acétique) | 9,56 | 9,67 |
| *14* | $C_{24}H_{19}O_4N_3S$ | (457,1) | ” incolores | 60 | 235° | (” ” ) | 9,18 | 8,92 |

JOHN D. ROBERTS, California Institute of Technology, Pasadena, MARJORIE C. CASERIO, University of California, Irvine, *Modern Organic Chemistry*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1967, XXXI, 844 pp.

*Modern Organic Chemistry* is only a shortened form of the well-known book *Basic Principles of Organic Chemistry* in 1315 pp. of the same two authors, published by the same editor in 1964. The titles of the 31 chapters are nearly the same in both books except for chapter 28 which refers to dyes and photochemistry. The shortening is due mainly to the discarding of some subchapters and tables and does not impair essentially the book's value. A new subchapter referring to genetic control and the replication of DNA was introduced. This rounds up satisfactorily the description of the DNA structure.

Because the first edition is not widely known in our country, it is of interest to mention some of the qualities common to both books. The authors have realized a successful link of the modern physical and chemical principles and methods with the classical approach based on functional groups. By linking together theory and facts, correlating the structure, the properties and reactions of organic compounds with the physical and chemical principles, the authors are paying a special attention to spectroscopy, including NMR. By many examples described, and by well chosen exercises from the latest researches, the spectral properties of the principal classes of compounds are discussed in connection with the chemical properties so as to make the book useful in finding an answer to practical problems.

The introduction to the chemistry of organosilicon, phosphorus and boron compounds is very clearly exposed.

The presentation of the chapters follows the logical sequence requested by a research activity, compelling the reader to think and the exercises, abounding throughout the text, incite the reader to verify the knowledge acquired after reading the book. Many references are made to other chapters which favoured the understanding and the grouping of the notions.

The text is well illustrated with graphs, spectra, and molecular models contributing significantly to a better understanding.

It is also noteworthy the book's very simple and concise style which makes the reading easy, especially for those not too familiar with English.

Taking into account the fact that the text refers to the bases of the organic chemistry and also that its success is mainly due to the introduction of physical and chemical principles into the organic chemistry, the ruling out, in the second edition, of certain subchapters referring to oxiranes, enamines, isocyanates, azides, Raman spectroscopy, determination of dipole moments, optical rotatory dispersion, stereochemistry of elimination reaction, physical methods for the study of the size and shape of polymer molecules, can make some readers prefer the first book *Basic Principles of Organic Chemistry* which is more comprehensive.

*Flavian Cuiban*
National Council of scientific Research

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, —; FF 69, —; DM 56, —. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; ALLEMAGNE FÉDÉRALE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul —** Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So.Co.Lib.Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz.** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngaton 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications.** 111 South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1969.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 DEC 1

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I.P. Informaţia — c. 5620 |43426| **Lei 12**

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

R

TOME 13
N° 10
Octobre 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

**13**, 1259—1394 (1968), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef*:

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction* :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; P$^{r}$ G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, No 10 Octobre 1968

Page

I. G. MURGULESCU and GERDA COMŞA, Hall tension changes in thin silver films during oxygen chemisorption . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1261–1269

RODICA BELDIE, MARGARETA CRAIU and V. E. SAHINI, Raman spectrum of acetophenone. Solvent influence on the C=O and C=C line (I) 1271–1275

D. CISMARU and AL. FRUMA, Hydrogen chemisorption on S.B.K. coked and regenerated reform catalyst . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1277–1284

D. P. LAZĂR und I. A. SCHNEIDER, Über die „kalte Flamme" bei der Methanoxydation . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1285–1290

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA, Chaleur de fusion du mélange binaire $NaNO_3+KNO_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1291–1295

SIMONA BĂDILESCU, Simultaneous vibrational transitions. I. Competitive simultaneous vibrational transitions in carbon disulfide—iodoform—iodine mixtures . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1297–1300

ALA NICOLESCU and MARIA GRUIA, The variation of the catalytic activity of some aluminas function of their preparation . . . . . . . . . 1301–1305

S. TRESTIANU, Net retention volume in high pressure gas chromatography . . 1307–1312

RALUCA RIPAN, Z. SZÉKELY und GABRIELA KISS-IMREH, Salizylaldoxim als Reagens zur spektrophotometrischen Mo(6+)-Bestimmung . . . 1313–1319

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI und DIDINA OPRESCU, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanato-chrom(III)-ions. VIII. Kobalt(III) amminderivate der Rhodanylsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1321–1328

A. NICULA, RODICA MICU-SEMENIUC and CONST. GH. MACAROVICI, The study of the complex combinations with diphenyl derivatives. XXII The ESR investigation of some complex copper (II) thiocyanates. . . . 1329–1334

J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI and M. SZÉCSI, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. IX. Thermal decomposition of some trisethylenediamine-chromium-(III)-complex salts . . . . . . . . . . . 1335–1345

I. AL. CRIŞAN et ADRIANA SMARANDA MATEI, Le titrage des mélanges de bismuth et de cuivre avec l'EDTA . . . . . . . . . . . . . . . . . 1347–1349

D. MACAROVICI et LUCIA BELDEANU, Sur la synthèse thermique du pyrophosphate de zirconyle et du pyrophosphate de zirconium . . . . . . 1351–1358

T. NĂŞCUŢIU and C. PENCEA, Radioactivation analysis of the inorganic ions of several textile fibers . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1359–1363

Rev. Roumaine Chim.

**13,** 1259–1394 **(1968), Bucarest**

GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN, Détermination de la concentration des solutions de $Na_2CrO_4$ et de $Na_2Cr_2O_7$ dans le processus de fabrication par la réflexion des radiations β . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1365–1369
C. CHIOTAN et M. SZABO, Marquage au $^{35}S$ de la sulfanilamide . . . . . 1371–1374
V. NICULESCU, N. GEORGESCU and D. A. ISĂCESCU, Proton magnetic resonance studies of mono- and dimethylolurea . . . . . . . . . . . 1375–1383
I. I. SCHIKETANZ, I. NECŞOIU, M. RENŢEA and C. D. NENITZESCU, Étard reaction. VII. Chromyl chloride oxidation of phenylcyclohexane . . . . 1385–1390
IOANA BALLY, A. ARSENE, A. T. BALABAN and G. V. BOYD, Heterocyclic organoboron compounds. IX. Chelates of 2-aminotropone with 1,3,2-benzodioxaboroles or diphenylborinic esters . . . . . . . . . . . . . . . 1391–1393

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1261–1269 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# HALL TENSION CHANGES IN THIN SILVER FILMS DURING OXYGEN CHEMISORPTION

I. G. MURGULESCU and GERDA COMŞA

Institute of Physical Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, Str. Dumbrava Roşie, 23

*Received March 16, 1968*

Hall tension changes in 50–90 Å silver films *versus* coverage with oxygen are presented. The parabolic character of these curves as well as the linear dependence of the ratio between the fractional changes of Hall tension and electric resistance on the coverage led the authors to the conclusion that the experimental results may be explained on ground of Sachtler's hypothesis.

In previous papers, [1,2] we dealt with the influence of oxygen and carbon monoxide adsorption on the Hall tension of very thin copper films. The purpose of the present paper was : *1*, to study the oxygen chemisorption on thin silver films by means of the Hall effect method in order to complete the information obtained through the electrical conductivity method, [3,4] and *2*, to check whether the theoretic model, [5] which has been elaborated in order to explain the Hall tension changes observed for the $O_2/Cu$ and $CO/Cu$ systems, may be applied to the $O_2/Ag$ system.

This model explains the decrease of the Hall tension in very thin metallic films during chemisorption on ground of Sachtler's hypothesis [6] concerning the "thinning" of the metallic film in chemisorption.* The model refers to very thin metallic films ( $< 100$ Å), which show a thickness (d) dependence of the Hall coefficient ($R_H$) of the following type :

$$R_H = -|a|d^2 + bd - |c| \qquad (1)$$

where $|a|$, $b$, and $|c|$ are parameters which may be determined experimentally. In the quoted paper [5] it was assumed that the thickness decrease due to chemisorption is proportional to the coverage degree $\theta$ :

$$d_0 - d = \delta \cdot \theta \qquad (2)$$

---

[1] I. G. Murgulescu and G. Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1253 (1966).
[2] I. G. Murgulescu and G. Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1171 (1967).
[3] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1035 (1966).
[4] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1267 (1966).
[5] G. Comşa, *Rev. Roumaine Chim.* **13**, 1003 (1968).
[6] W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **25**, 69 (1960).

* Sachtler and Dorgelo [6] stated this hypothesis in order to interpret the increase of electric resistance due to chemisorption.

where $d_0$ is the thickness before adsorption, $d$ — the thickness at the coverage $\theta$, and $\delta$ — the total thickness decrease. Starting from this assumption an equation of the parabola type has been deduced for the fractional Hall tension change *versus* coverage:

$$\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = \frac{|a|d_0^2 - |c|}{R_{H_0}} \cdot \frac{\delta}{d_0} \cdot \theta - \frac{|c|}{R_{H_0}} \left( \frac{\delta}{d_0} \right)^2 \theta^2 \qquad (3)$$

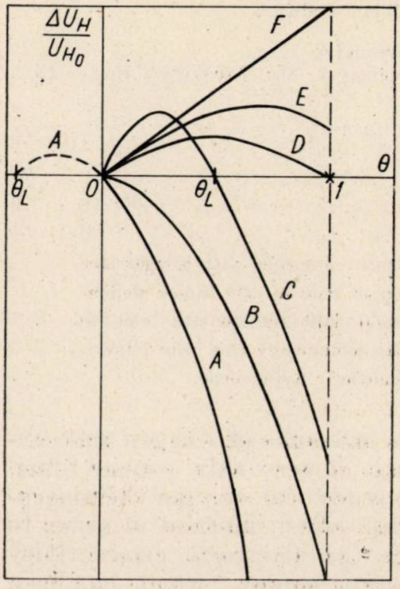


Fig. 1. The theoretical curve $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = f(\theta)$ in some special cases:

$A$, $|a|d_0^2 - |c| < 0$; $\theta_L < 0^*$

$B$, $|a|d_0^2 - |c| = 0$; $\theta_L = 0$

$C$, $0 < \frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 < \frac{\delta}{d_0}$; $0 < \theta_L < 1$

$D$, $\frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 = \frac{\delta}{d_0}$; $\theta_L = 1$

$E$, $\frac{|a|}{c} \cdot d_0^2 - 1 > \frac{\delta}{d_0}$; $\theta_L > 1^*$

$F$, $\frac{|a|}{|c|} \cdot d_0^2 - 1 \gg \frac{\delta}{d_0}$; $\theta_L \gg 1^*$

*By definition $\theta$ and therefore also $\theta_L$ vary from zero to + 1. The values $\theta_L < 0$ and $\theta_L > 1$, devoid of physical significance, are used here only to describe the form of curves *A*, *E* and *F*.

Equation (3) shows that $\Delta U_H / U_{H_0}$ may be positive, zero or negative function of the sign of the first order term and the value of the ratio between the first and the second order term. This is illustrated in figure 1 for some particular cases.

Thus, it is necessary not only to obtain the data concerning the oxygen chemisorption on the silver films, but also to find out the character of the $R_H = f(d)$ dependence in order to see if equation (3) may be applied in the case of the $O_2$/Ag system too.

## EXPERIMENTAL

The experimental method and apparatus were described in earlier papers.[1,2] The silver films were obtained by evaporating spectroscopically pure silver (Johnson, & Matthey) from a basket of molybdenum wire.

The dependence of the fractional Hall tension change on the number of adsorbed molecules* was recorded for films with different thicknesses (50 — 90 Å). Simultaneously with the Hall tension we measured the electric resistance, so as to be able to compare our results with those related earlier.[3,4]

---

* In fact, the number of molecules introduced into the experimental cell, reported to the geometric surface area.

In order to find out the $R_H = f(d)$ dependence we calculated the Hall coefficient of the silver films from the formula :

$$R_H = \frac{U_H d}{IB} \tag{4}$$

(where $I$ and $B$, the intensity of the electric current and the magnetic induction, were measured simultaneously with $U_{H_0}$). The thickness was evaluated indirectly.[1] This is the reason why the curve $R_H = f(d)$ is affected by systematical errors.

## RESULTS AND DISCUSSION

We have observed that the Hall tension change of the silver films is always negative at higher coverages with oxygen. The same result was obtained in the former studies [1,2] for the $O_2$/Cu and CO/Cu systems. The dependence of the fractional Hall tension change on the number of molecules adsorbed on the surface unit has, in most cases, the shape presented in figure 2. This shape corresponds to that of the curves got for the $O_2$/Cu system.[1,2] We also observed, however, curves of the same type as those found for the CO/Cu system, [2] that is to say curves which present for small coverages a positive arc (figure 3).

On the contrary the change of the electric resistance was always positive even for small coverages. The fractional change of the resistance *versus* the number of adsorbed molecules is plotted in figure 4 for three silver films. As expected, the fractional changes of both Hall tension and electrical resistance are the more important the thinner the silver films.

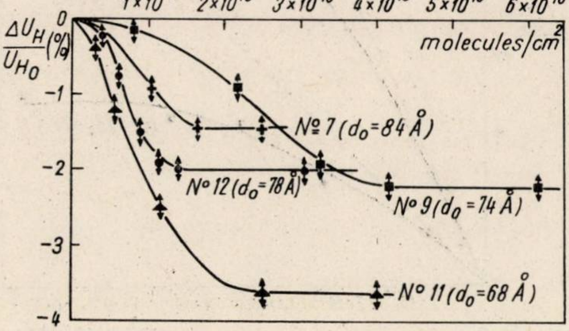


Fig. 2. Fractional Hall tension change in silver films *versus* number of oxygen molecules/cm².

We can interpret without difficulty the positive resistance changes on ground of Sachtler's hypothesis : when the metallic film becomes thinner on account of the chemisorbed gas, its resistance increases. As we have already shown [1] the change in electric resistance of a metallic film of thickness $d_0$ may be written function of the thickness decrease:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{|\Delta d|}{d_0}\left(2 - \frac{1}{\ln (l_\infty / d_0)}\right) \quad \text{for } d_0 \ll l_\infty \tag{5}$$

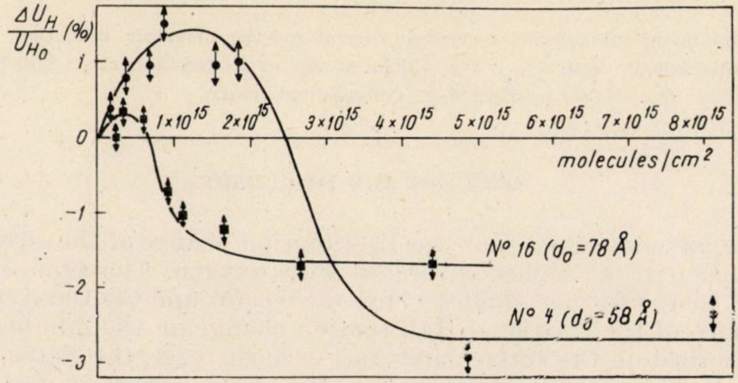


Fig. 3. Fractional Hall tension change in silver films *versus* number of oxygen molecules/cm$^2$.

where $l_\infty$ is the mean free path of the electrons in the bulk metal. Assuming relation (2) to be valid one gets:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left(2 - \frac{1}{\ln (l_\infty / d_0)}\right) \frac{\delta}{d_0}\, \theta \tag{6}$$

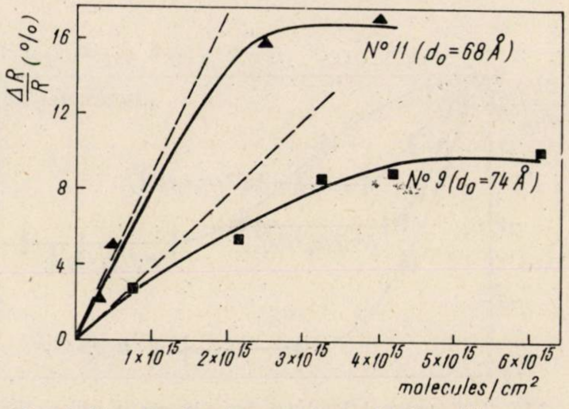


Fig. 4. Fractional resistance change in silver films *versus* number of oxygen molecules/cm$^2$.

Therefore, at a certain temperature (that is, for a certain $l_\infty$), the resistance has to increase linearly during the surface covering with gas, until it reaches, at $\theta = 1$, its saturation value:

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{\text{sat}} = \left(2 - \frac{1}{\ln (l_\infty / d_0)}\right) \cdot \frac{\delta}{d_0} \tag{6'}$$

From equation (6′) we can find out $\delta$, by measuring $(\Delta R/R_0)_{\text{sat}}$ calculating $d_0$ and knowing the value of $l_\infty$ at the temperature at which the adsorption took place ($\simeq -70°$). Table 1 contains the values of $d_0$, $(\Delta R/R_0)_{\text{sat}}$ and $\delta$ for some experiments. The mean value of $\delta$, calculated from the individual figures of table 1 by applying Chauvenet's criterion, is :

*Table 1*

$\delta$ – values calculated from the resistance changes

| No. of experiment | $d_0$ (Å) | $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{\text{sat}}$ % | $\frac{l_\infty}{d_0}$ | $\delta$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 52 | 15.30 | 15.85 | 4.86 |
| 4 | 58 | 9.58 | 14.21 | 3.43 |
| 1 | 63 | 14.30 | 13.10 | 5.60 |
| 11 | 68 | 15.69 | 12.12 | 7.23 |
| 5 | 72 | 10.83 | 11.50 | 4.91 |
| 9 | 74 | 9.10 | 11.14 | 4.58 |
| 16 | 78 | 7.93 | 10.57 | 3.83 |
| 7 | 84 | 4.80 | 9.81 | 3.07 |
| 17 | 88 | 7.04 | 9.36 | 4.00 |
| 6 | 90 | 6.78 | 9.16 | 3.96 |

$$\delta = 4.16 \pm 0.25 \text{ Å} \tag{7}$$

This value is in good agreement with the one obtained from the changes in the temperature coefficient $\alpha$ of the electric resistance during chemisorption [3] :

$$\delta = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha} d_0 = 3.58 \text{ Å} \tag{8}$$

The value (7) is near the lattice constant of bulk silver, 4.0722 Å. [7] Therefore, if the structure of the silver film did not differ from that of the bulk, one might conclude that only the first layer of the adsorbant is involved in the oxygen chemisorption on silver.

The curves in figure 4 are straight lines only till a certain coverage degree. The deviation may be due to the fact that at high coverages the proportionality between thickness decrease and coverage degree is no longer valid. It seems, however, more probable that the deviation from a straight line is produced because we represented on the abscissa the number of molecules *introduced* into the experimental cell, instead of the number of the actually *chemisorbed* ones. Thus, from a certain degree of coverage onwards the number of chemisorbed molecules being smaller than that of the introduced ones, the values taken on the abscissa are too great. By admitting the second of these explanations, we performed a correction of the $\Delta R/R_0 = f$ (no. molecules/cm$^2$) curves, by displacing the values on the abscissa in such a way that all experimental points come to fit the prolongation of the straight line obtained at small coverages. This is equivalent to representing on the abscissa the number of chemisorbed molecules.

---

[7] E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2nd revised ed., Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1964, p. 644.

As $\Delta U_H/U_{H_0}$ and $\Delta R/R_0$ are simultaneously measured, the correction can be extended over the curves of the Hall tension changes. Performing this correction on the curves plotted in figures 2 and 3 we obtained the curves $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = f(\theta)$* shown in figure 5. The resemblance between these experimental $\Delta U_H/U_{H_0}=f(\theta)$ curves and the parabolic arcs $A$, or $B$ and $C$ in figure 1 is evident. In other words the Hall tension changes in the silver films due to oxygen chemisorption may also be accounted for by the thickness decrease of the adsorbant. This affirmation is supported too by the following fact : the experimental $R_H = f(d)$ dependence can be approximated, in the thickness range 50 – 90 Å, by a second degree equation of type (1), similar to that found for the copper films. [5]

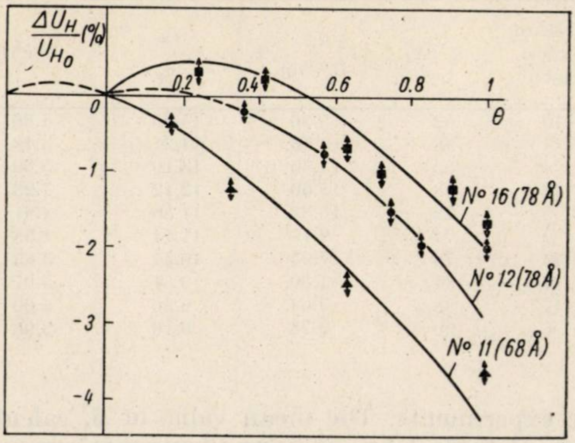


Fig. 5. — Fractional Hall tension change in silver films *versus* coverage degree of the surface with oxygen (after correction).

In the following we will apply the equation (3) to the experimental curves in figure 5, in order to find out the numerical values of the coefficients of θ and θ². By writing equation (3) for the points with the abscissa $\theta = \theta_L$ ($\theta_L$ being the width of the positive arc) and $\theta = 1$, one obtains two equations :

$$\frac{\delta}{d_0}\,\theta_L = \frac{|a|}{|c|}\cdot d_0^2 - 1 \tag{9}$$

and

$$\left(\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right)_{\text{sat}} = \frac{|c|}{R_{H_0}}\cdot\left(\frac{\delta}{d_0}\right)^2 (\theta_L - 1) \tag{10}$$

---

*θ is the ratio between the number of adsorbed molecules at a given moment and the number of adsorbed molecules at saturation.

with three unknowns, $|a|$, $|c|$ and $\delta$. If the parameters $|a|$ and $|c|$ are known, from equation (9) or (10) one can calculate $\delta$, the value of which has to correspond to that resulting from the resistance changes (6′). We will follow here the opposite way, getting $|a|$ and $|c|$ by means of $\delta$ deduced from (6′). For a correct use of relations (9) and (10) it is necessary, however, to know exactly the type $A$, $B$ or $C$ of the curves $\Delta U_H/U_{H_0} = f(\theta)$, as :

$$\begin{array}{lcl} 0 < \theta_L < 1 & & C\text{-type curves} \\ \theta_L = 0 & \text{for :} & B\text{-type curves} \\ \theta_L < 0 & & A\text{-type curves} \end{array}$$

It is hardly possible to find out the width of the positive arc for an experimental $A$-type curve. On the other hand it may happen sometimes, that the number of experimental points at low coverages is too small to permit a distinction between the cases $A$, $B$ or $C$. There is a supplementary criterion to find out the type of the curve and the width of the positive arc even in such situations. Indeed, if the observed Hall tension and resistance changes are due to the same cause — namely to the thickness decrease — then the ratio between equations (3) and (6) must be of the form :

$$\frac{\Delta U_H/U_{H_0}}{\Delta R/R_0} = \frac{|a|d_0^2 - |c| - |c|\cdot\dfrac{\delta}{d_0}\cdot\theta}{R_{H_0}\left(2 - \dfrac{1}{\ln(l_\infty/d_0)}\right)} = -\alpha\theta + \beta \qquad (11)$$

i. e. a linear function of $\theta$. We can deduce the type of the $\Delta U_H/U_{H_0} = f(\theta)$ curves from the sign of $\beta$ as :

$$\beta \begin{array}{c} > \\ = \\ < \end{array} 0 \qquad \text{for curves of type} \begin{array}{c} C \\ B \\ A \end{array} \qquad (12)$$

The width of the positive arc results from the intersection between the straight line (11) and the abscissa :

$$\theta_L = \frac{\beta}{\alpha} \qquad (13)$$

Figure 6 shows two of such experimentally obtained straight lines.

The usefulness of this criterion for the exact determination of the curve's type is illustrated by the examples contained in table 2. Thus the experimental curves no. 9, 11 and 12 seem to be at first sight of type $B$. The application of the criterion (11) proves, however, that two of these curves are of type $C$ and one of type $A$. By means of the same criterion we were able to establish the type of curve no. 7 despite the lack of experimental points at small coverages.

Column 6 of table 2 contains the $\theta_L$ values found by means of the experimental straight lines (11). With these values we calculated $|a|$ and $|c|$ from equation (9) and (10) by taking $\delta = 4$ Å. As expected, the ratio $\frac{|a|}{|c|}$ is always very close to $\frac{1}{d_0^2}$, namely a little greater for the $C$-type curves and a little smaller for the $A$-type curve. As one may notice (see table 2) the values of $|c|$ differ little in the experiments no. 11, 9, 12 and 7; so do the values of $|a|$. This may be a clue that the corresponding silver films had nearly the same structure, i. e. that they were obtained in nearly the same experimental conditions. Consequently, differences between the saturation values of the curves number 11, 9, 12 and 7 can be due only to thickness differences. This is confirmed by the experimental figures shown in column 3. As expected, $\left|\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right|_{\text{sat}}$ decreases with increasing film thickness.

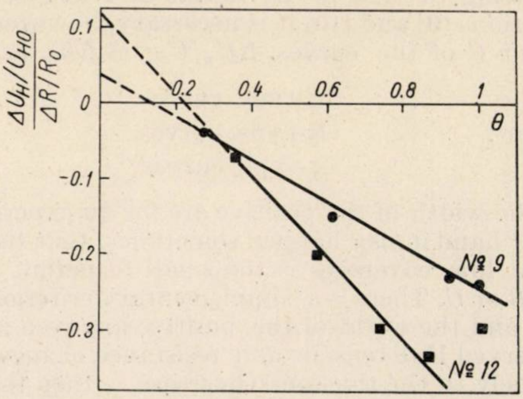


Fig. 6. — Experimental $\frac{\Delta U_H/U_{H0}}{\Delta R/R_0} = F(\theta)$ — curves.

*Table 2*

**Characteristic data for some experimental** $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = f(\theta)$ **curves**

| No. of experiment | $d_0$ (Å) | $\left(\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right)_{\text{sat}}$ (%) | Type of curve according to its aspect | Type of curve according to equation (11) | $\theta_L$ | $\frac{1}{d_0^2} \cdot 10^{-16}$ ($m^{-2}$) | $\frac{\lvert a\rvert}{\lvert c\rvert} \cdot 10^{-16}$ ($m^{-2}$) | $\lvert c\rvert \cdot 10^{10}$ ($m^3/C$) | $\lvert a\rvert \cdot 10^{-6}$ (m/C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 58 | −3.0 | *C* | *C* | 0.78 | 2.97 | 3.12 | 9.33 | 29.3 |
| 11 | 68 | −4.0 | *B* | *A* | −0.25 | 2.16 | 2.13 | 4.43 | 9.44 |
| 9 | 74 | −3.0 | *B* | *C* | 0.17 | 1.83 | 1.85 | 4.06 | 7.51 |
| 16 | 78 | −1.8 | *C* | *C* | 0.52 | 1.64 | 1.68 | 9.77 | 16.40 |
| 12 | 78 | −2.5 | *B* | *C* | 0.22 | 1.64 | 1.66 | 5.97 | 9.61 |
| 7 | 84 | −1.5 | ? | *C* | 0.38 | 1.42 | 1.44 | 5.20 | 7.69 |

The values $\left|\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}}\right|_{\text{sat}}$ for the experiments no. 4 and 16 do not enter this succession, since these films are characterized by other $|a|$ and $|c|$ values.

The values of $|a|$ and $|c|$ obtained in the above described way must be in agreement with those resulting from the experimental $R_H = f(d)$ dependence. Owing to the great systematical and random errors, we were able to use this curve only to establish the type of equation $R_H = f(d)$ and not to find out the numerical values of the parameters $a$, $b$ and $c$. However, we consider the interpretation of the Hall tension changes of thin silver films during oxygen chemisorption on grounds of Sachtler's hypothesis to be plausible, as – according to the theoretic model – the experimental $\frac{\Delta U_H}{U_{H_0}} = f(\theta)$ curves are parabola arcs and the experimental $\frac{\Delta U_H/U_{H_0}}{\Delta R/R_0} = F(\theta)$ curves straight lines.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1271–1275 (1968)

# RAMAN SPECTRUM OF ACETOPHENONE. SOLVENT INFLUENCE ON THE C=O AND C=C LINE (I)

RODICA BELDIE, MARGARETA CRAIU and V. E. SAHINI

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received May 4, 1968*

Raman spectra of pure acetophenone and its solutions in $CCl_4$, $C_6H_6$, $C_6H_{12}$ and $CHCl_3$ at concentrations of 0.125 M, 0.25 M, 0.50 M, 1 M, 2M and 4M are investigated. Frequency shifts of the C=O and C=C ring vibrations are emphasized. Noticeable frequency shifts with both solvent type and concentration are found for the C=O line, but not for the C=C ring line.

## INTRODUCTION

The investigation of solvent effects on the vibrational spectrum of various solutes is important as an approach to the study of intermolecular forces through spectral methods as well as a way of obtaining vibrational information about substances one can dispose of, for different reasons, only in solution.

Studied in various solvents and at various concentrations, the spectra of some compounds have often revealed significant changes, reflecting the interaction between the solute molecules as well as their interaction with the solvent molecules.

Most studies on the solvent's effect in IR and Raman spectroscopy refer to the vibrational chromophore C=O,[1-5] the simplest case investigated in this respect being the diatomic molecule CO.[4] In an earlier paper by Shorygin [1] the influence of many solvents on the (C=O), (C=C) and (C–C) frequencies in the Raman spectrum of acetophenone has been investigated in 5% solutions. The observed frequencies of the C=O line range from 1660 $cm^{-1}$ in dichloracetic acid to 1695 $cm^{-1}$ in hexane and cyclohexane. No clear dependence was found between the frequency shifts and the corresponding dielectric constants of the solvent; the Kirkwood or Bauer-Magat relations have not always been found adequate. Dilution influence on the C=O line of some other ketones in hexane is also mentioned.

---

[1] P. P. Shorygin, *Zuhr. fiz. Khim.*, **23**, 873 (1949).

[2] G. L. Caldow and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **254**, 1 (1960).

[3] J. Lascombe and M. L. Josien, "Proceedings of the IVth International Meeting on Molecular Spectroscopy", vol. 2, Pergamon Press, N. Y., 1962, p. 840.

[4] Pham van Huong, J. Lascombe and M. L. Josien, "Proceedings of the IVth International Meeting on Molecular Spectroscopy", vol. 2, Pergamon Press, N. Y., 1962, p. 914.

[5] K. Venkateswarlu and K. Ramaswamy, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **51**, 146 (1960).

In their infrared study on the behaviour of the C=O band of some ketones in solvent mixtures, J. Lascombe and M. L. Josien[3] present a diagram of the frequency shift caused by the dilution of acetophenone in hexane (fig. 1, dotted line).

The Raman studies carried out by K. Venkateswarlu and K. Ramaswamy[5] are also emphasizing the influence of some solvents on the acetophenone C=O frequency, but only in 50% solutions by volume.

The present paper contains the results of a systematical investigation of the solvent and concentration effect on the C=C ring and C=O vibrational frequencies in the Raman spectrum of acetophenone in cyclohexane, carbon tetrachloride, benzene and chloroform.

## EXPERIMENTAL

The Raman spectra were obtained using an ISP-51 three glass prism spectrograph, the Hg 436 nm excitatrice line from an ISP-51 Raman Source Unit and 68 A 56 Scientia Gevaert plates for recording.

Both the acetophenone and the corresponding solvent were every time freshly distilled at constant boiling point from samples of *p.a.* purity. The solutions were prepared at concentrations of 0.125 M; 0.25 M; 0.5 M; 1M; 2M and 4M. The upper limit of that concentration range was imposed by the small solvent effect at high concentrations; the lower limit by the small line/background ratio at law concentrations.

Five spectra were recorded for each solvent and each concentration. The exposure conditions were chosen so as to permit further comparison between all spectra recorded at the same concentration in different solvents.

## RESULTS AND DISCUSSION

The Raman frequencies of pure acetophenone, measured with an accuracy of $\pm 0.4-0.7$ cm$^{-1}$ are given in table 1 compared with the data obtained by Herz.[6]

The assignments are made using the results of Puranik and Rao[7,8] and of Herzberg.[9] The corresponding infrared spectrum with the assignments are given in.[10]

Table 2 and figure 1 illustrate the dependence of the C=O bond frequency on the type of solvent and the acetophenone concentration (precision of the frequency measurements $\pm 0.3-0.8$ cm$^{-1}$).

---

[6] E. Herz, L. Kahovec and K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.*, **74**, 253 (1943).

[7] P. G. Puranik and E. V. Rao, *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, **4**, 299 (1966).

[8] P. G. Puranik and E. V. Rao, *Indian J. Phys.*, **37**, 121 (1963).

[9] C. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Company, N. Y., 1960, p. 364.

[10] K. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas and M. L. Josien, *J. chim. Phys.*, **58**, 559 (1961).

*Table 1*

**Raman frequencies of pure acetophenone (cm$^{-1}$)**

| Our values | Herz[6] | Calculated[7] | Assignments[7,8,9] * |
|---|---|---|---|
| — | — | 254 | R−C−$CH_3$ out-of-plane bend. |
| 368.0 | — | 364 | R−C−$CH_3$ bending |
| — | 406 | — | C($e_{2u}$) ring |
| — | 464 | 459 | R−C=O bending |
| 588.5 | 587 | — | C−C=O bending |
| 617.0 | 617 | — | C($e_{2g}$) ring |
| — | 695 | — | — |
| 731.0 | 731 | — | — |
| 760.0 | 762 | — | — |
| — | 849 | — | — |
| 898.0 | — | — | — |
| 947.5 | 954 | 968 | C−$CH_3$ stretching |
| 1001.0 | 999 | — | C−C($a_{2g}$) ring |
| 1025.5 | 1024 | — | C−H($e_{1u}$) in-plane bending |
| 1076.0 | 1074 | — | — |
| 1159.5 | 1158 | — | C−R sym. stretching |
| 1180.0 | 1178 | — | C−H($e_{2g}$) in-plane |
| 1265.5 | 1264 | 1270 | C−R stretching |
| — | 1304 | — | — |
| — | 1314 | — | — |
| — | 1361 | — | — |
| 1425.0 | 1422 | — | — |
| 1449.5 | 1450 | — | — |
| 1492.0 | 1490 | — | — |
| 1540.5 | — | — | — |
| — | 1586 | — | — |
| 1598.5 | 1597 | — | C=C stretching |
| 1624.0 | — | — | — |
| 1684.0 | 1682 | 1683 | C=O stretching |
| 2893.0 | — | — | — |
| 2925.0 | 2923 | — | $\nu_s(CH_3)$ |
| 2971.0 | 2968 | — | $\nu_s(CH_3)$ |
| 3007.0 | 3002 | — | $\nu_a(CH_3)$ |
| 3067.5 | 3066 | — | C−H stretching |
| 3164.0 | — | — | $2\nu_{16}$ benzene |
| 3196.5 | — | — | $2\nu_2 + 2\nu_{18}$ benzene |

*R−phenyl group.

*Table 2*

**Frequency of the C=O line (cm$^{-1}$) for acetophenone in different solvents and at different concentrations**

| Solvent | Concentration | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.125 M | 0.25 M | 0.5 M | 1 M | 2 M | 4 M |
| Carbon tetrachloride | 1690.0 | 1690.0 | 1689.0 | 1689.5 | 1688.0 | 1686.0 |
| Benzene | 1690.0 | 1688.5 | 1688.5 | 1688.5 | 1687.0 | 1685.5 |
| Cyclohexane | 1695.0 | 1695.5 | 1694.0 | 1692.0 | 1688.0 | 1686.5 |
| Chloroform | 1683.0 | 1683.5 | 1684.0 | 1683.5 | 1684.0 | 1684.5 |

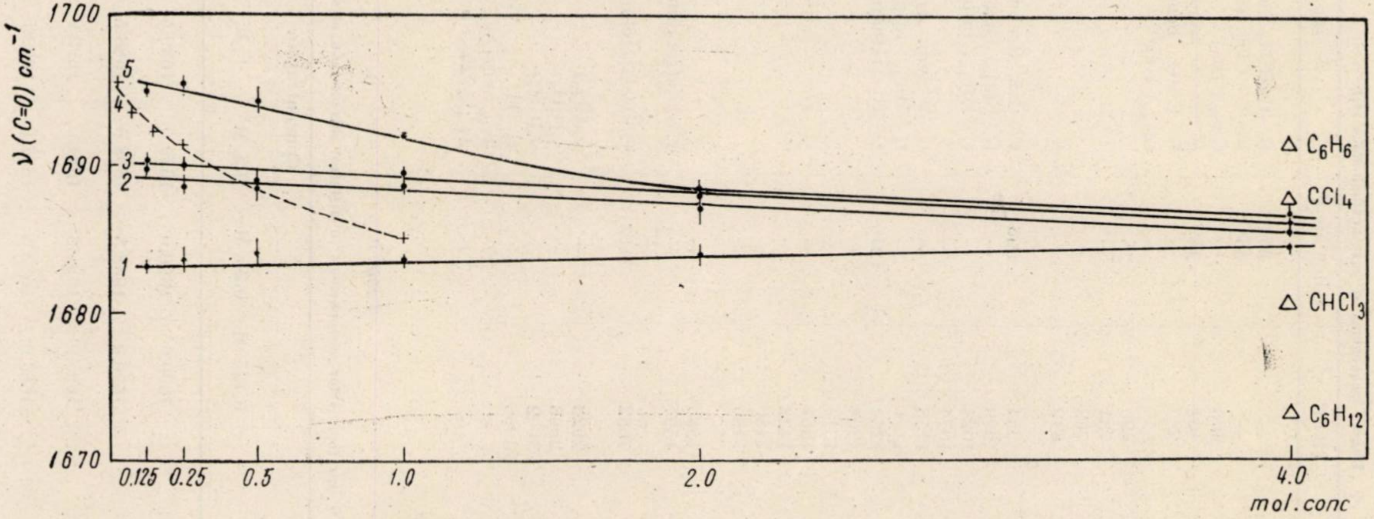


Fig. 1. — Raman frequency variation with concentration for acetophenone solutions in:
*1*, chloroform; *2*, benzene; *3*, carbon tetrachloride; *4*, hexane-IR; *5*, cyclohexane. Δ – Data obtained by Venkateswarlu.[5]

A check with a 0.25 M solution of acetophenone in heptane gave $\nu$ (C=O) = 1695 $cm^{-1}$ which is in agreement with the results of Shorygin [1] for hexane.

The values obtained for $\nu$ (C=C) ring of acetophenone at different concentrations in different solvents are given in table 3. The observed frequency shifts with both solvent type and concentration are small; (maximum 2 $cm^{-1}$) at an accuracy of the frequency measurement of ±0.4 — —0.8 $cm^{-1}$. Obviously when benzene was used as a solvent, the overlapping of the C=C ring vibrations of the solvent and of the solute made the observation of the frequency shifts much more difficult.

*Table 3*

**Frequency of the C=C ring line ($cm^{-1}$) for acetophenone in different solvents and at different concentrations**

| Solvent | Concentration | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.125 M | 0.25 M | 0.5 M | 1 M | 2 M | 4 M |
| Carbon tetrachloride | 1600.0 | 1599.5 | 1599.0 | 1600.5 | 1600.0 | 1599.0 |
| Benzene | 1587.0<br>1607.5 | 1586.0<br>1606.0 | 1584.5<br>1603.0 | 1586.0<br>1602.0 | 1585.0<br>1600.0 | —<br>1599.5 |
| Cyclohexane | 1600.5 | 1601.5 | 1601.0 | 1600.0 | 1598.0 | 1599.0 |
| Chloroform | 1600.5 | 1600.0 | 1601.0 | 1600.5 | 1600.0 | 1600.0 |

After making the necessary transformations of concentration units we were able to compare some of our values (fig. 1) with those found by other authors. Our measurements are in good agreement with all the values obtained by Shorygin who investigates 5% solutions of acetophenone in various solvents. Venkateswarlu and Ramaswamy found another value for the frequency of the C=O vibration of pure acetophenone (1680 $cm^{-1}$ not 1684 $cm^{-1}$, as indicated in table 1). Consequently, we did not compare the frequencies but the frequency shifts. We found a good agreement for the solution in chloroform. The $\Delta\nu$ values obtained by Venkateswarlu are much bigger than ours for carbon tetrachloride and benzene and have another sign for the solution in cyclohexane. But the strangest fact seems to be the large frequency range (1673—1691 $cm^{-1}$) found by Venkateswarlu and Ramaswamy for their 50% solutions of acetophenone in the four solvents mentioned above (fig. 1) with respect to the curves in figure 1 which gather between 1684 and 1686 $cm^{-1}$ for our corresponding 4 M solutions and tend to the value in pure acetophenone.

In agreement with Shorygin [1] we observed important frequency shifts for the Raman lines corresponding to polar bonds ($\nu$ (C=O)) and very little shifts for the nonpolar bonds ($\nu$(C=C) ring in our case). In the acetophenone molecule the geometrical position of the C=O bond makes it more open to the influence of the neighbouring molecules, while the C=C bond of the benzenic ring is less sensitive to its environment. This fact is confirmed by the values in table 2 and 3.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1271—1275 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1277–1284 (1968)

# HYDROGEN CHEMISORPTION ON S.B.K. COKED AND REGENERATED REFORM CATALYST

D. CISMARU and AL. FRUMA

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received January 27, 1968*

The regenerating conditions of an S.B.K. reform catalyst having a 0.343% platinum content supported on alumina after 4000 hours of use and with a 2% coke content, have been investigated. The catalyst was subjected to air, nitrogen protoxide and oxygen oxidation in the 150–700° temperature range and it was reduced with hydrogen. It was found that the equation of Langmuir's isotherm is only appliable to catalysts regenerated above 92%. The H/Pt ratio is determined in view of characterizing the degree of platinum dispersion on alumina.

A problem of major importance for the industrial use of catalysts is the possibility of regenerating them. In the special case of reform catalysts of the type platinum on alumina, owing to their high cost, the research regarding regeneration has led to the discovery of processes leading to the re-instatement of more than 90% of the initial catalytic activity.

The present paper shows the results achieved by the investigation of the chemisorptive capacity of the coked catalysts after use, for various oxide-reducing treatments in a large range of pressures, in view of drawing conclusion on the dispersion degree of the supported platinum and of the coke found on the surface of the catalyst.

The first results regarding the dispersion of supported platinum, from chemisorption measurements, belong to Boreskov and Karnaukhov.[1] Later research [2-6] has brought new contributions to the efficiency of this method in determining platinum dispersion on various supports, particularly on alumina.

Several researchers have lately dealt with the problem of coked catalysts. Thus, Haldemann and Botty,[7] using analyses of electronic microscopy and X-ray analyses, reach the conclusion that 50% of the coke on the catalyst surface is of a pseudo-graphitic structure, while the other half is structurally weakly organized : the coke is found in thin layers and aggregates smaller than 100 Å. Weisz and collaborators[8–10] also reach similar conclusions. Adsorption measurements of $N_2$,[11] X-ray analyses [12] and theoretical interpretations [7] lead to the conclusion that for a coke content of 2.2% the volume of pores is reduced by 22%, and the surface by 27%.

---

[1] G. K. Boreskov and A. P. Karnaukhov, *Zhur. fiz. Khim.*, **26** 1814 (1952).
[2] D. Cismaru and Al. Fruma, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 139 (1968).
[3] L. Spenadel and M. Boudart, *J. Phys. Chem*,. **64** 204 (1960).
[4] H. J. Gruber, *J. Phys. Chem.*, **66** 68 (1961).
[5] S. F. Adler and J. Keavney, *J. Phys. Chem.*, **64** 208 (1960).
[6] D. Cismaru and Al. Fruma, **13**, 679 (1968).
[7] R. G. Haldemann and M. C. Botty, *J. Phys. Chem.*, **63** 489 (1959).

In all the papers mentioned the estimation of catalyst activity was made on the basis of a chemical test of catalytic activity. In this paper we have studied the determination of the dispersion degree of platinum supported in the regenerated catalyst, which can then be compared to the dispersion degree of the same catalyst when fresh. This dispersion degree was computed from measurements of hydrogen chemisorption.

Based on Gruber's works,[4] as well as on our own previous results,[6] namely that, at 25°, hydrogen does not show any measurable physical adsorption and hence there is only a chemisorption, we have chosen the temperature of 25° as the working temperature.

## EXPERIMENTAL TECHNIQUE

A volumetric glass apparatus was used, adapted to gas-solid measurements, already described in a previous paper. [2] The catalyst used was an S.B.K. type catalytic reform catalyst, with a 0.343% platinum and 2% coke content, used for 4,000 hours in an industrial installation. For chemisorption measurements 2 g of catalyst were used.

Catalyst oxidation was effected with air, $N_2O$ and $O_2$ at the temperatures of 150° 300°, 500° and 700° for 2.5 hours, and the reduction was made in the installation with hydrogen at 500° for 2.5 hours. The adsorption isotherms were drawn in the pressure range $1 \cdot 10^{-2}$—140 torr at 25°.

## RESULTS AND DISCUSSION

The test results for hydrogen chemisorption at 25° on the S.B.K. catalyst are shown in figures 1—4, namely, the low pressure isotherms between $1 \cdot 10^{-2}$ and 140 torr are traced in figures 1 and 3, while the high pressure isotherms, between 1 and 140 torr are traced in figures 2 and 4. We have thus succeeded in illustrating the phenomenon of chemisorption in a pressure range comprising as an upper limit, pressures immediately superior to the saturation pressure, and as a lower limit, pressures approximately $10^3$ times lower at which the degree of covering still has low values.

The chemisorption isotherms of the catalyst oxidized by air at various temperatures for 2.5 hours and reduced with hydrogen at 500° for 2.5 hours are traced in figures 1 and 2. Thus, curves II are the adsorption isotherms of the catalyst oxidized at 500°, curves III are for the catalyst oxidized at 300°, curves IV for the catalyst oxidized at 150° and curves VI

[8] P. B. Weisz and R. D. Goodwin, *J. Catalysis*, **2**, 397 (1963).

[9] P. B. Weisz, *J. Catalysis*, **6** 425 (1966).

[10] P. B. Weisz and R. D. Goodwin, *J. Catalysis*, **6** 227 (1966).

[11] J. N. Ramser and P. B. Hill, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 117 (1958).

[12] L. E. Alexander and E. C. Sommer, *J. Phys. Chem.*, **60** 1646 (1956).

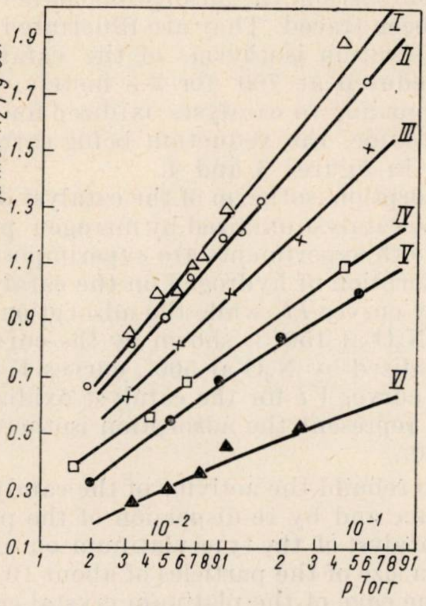


Fig. 1. — Low pressure isotherms of the fresh (*I*) and air oxidized (*II—III*) catalyst.

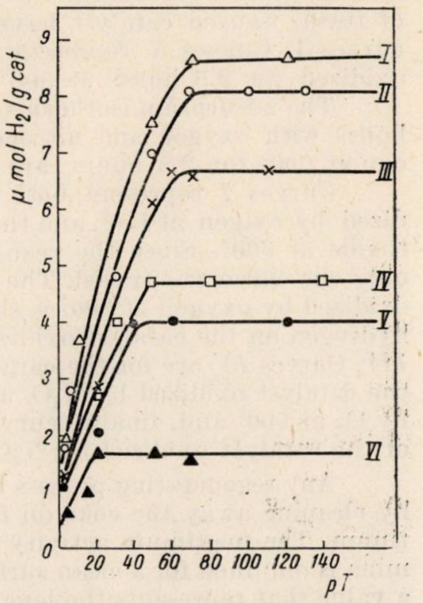


Fig. 2. — High pressure isotherms of the fresh (*I*) and air oxidized (*II—III*) catalyst.

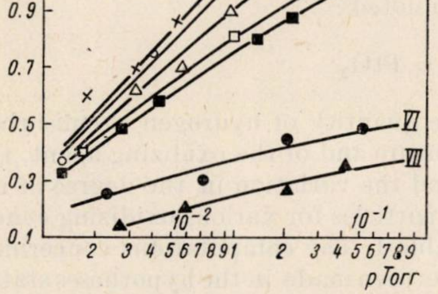


Fig. 3. — Low pressure isotherms of the catalyst oxidized by $N_2O$ (*I, IV, V, VII*) and $O_2$ (*I, II, III, VI*).

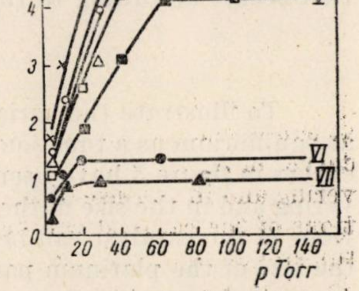


Fig. 4. — High pressure isotherms of the catalyst oxidized by $N_2O$ (*I, IV, V, VII*) and $O_2$ (*I, II, III, VI*).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1277—1284 (1968)

for the catalyst oxidized at 700°. For comparison, the adsorption isotherms of fresh, unused catalyst have also been traced. They are illustrated by curves I. Curves V represent the adsorption isotherms of the catalyst oxidized for 2.5 hours at 500° and reduced at 700° for 2.5 hours.

The adsorption isotherms corresponding to catalysts oxidized for 2.5 hours with oxygen and nitrogen protoxide, the reduction being carried out at 500° for 2.5 hours, are traced in figures 3 and 4.

Curves *I* represent both the adsorption isotherm of the catalyst oxidized by oxigen at 150°, and that of the catalyst oxidized by nitrogen protoxide at 300°. Since the results of both experiments are superimposed, only one curve was traced. The chemisorption of hydrogen on the catalyst oxidized by oxygen at 300° is shown by curves *II*, while the adsorption of hydrogen on the catalyst oxidized by $N_2O$ at 150° is shown by the curves *III*. Curves *IV* are for the catalyst oxidized by $N_2O$ at 500°, curves *V* for the catalyst oxidized by $N_2O$ at 150°, curves *VI* for the catalyst oxidized by $O_2$ at 700° and, finally, curves *VII* represent the adsorption isotherms of the catalyst oxidized by $N_2O$ at 700°.

Any regenerating process tends to rebuild the activity of the catalyst by cleaning away the coke on its surface and by re-dispersion of the platinum. The maximum activity of a catalyst of the type platinum on alumina is obtained for a clean surface at a size of the particles of about 10 Å, a value that represents the length of the edge of the platinum crystal considered a cube. Under these conditions the chemisorption capacity of the catalyst corresponds to a ratio : atoms of chemisorbed hydrogen/atoms of supported platinum that is very close to the unit. We have determined this ratio as being equal to 0.97.[2] The isotherms corresponding to such a catalyst are shown by curves *I* in figures 1 and 2.

Whatever the oxidant used, the following two successive processes occur on the surface of the catalyst during oxidation : removal of coke by burning and oxidation of the deposited platinum.

Mills, Weller and Cornelius [13] have established that, as a function of the oxidizing conditions, the platinum is oxidized quantitatively for the oxides : PtO, $Pt_3O_4$, $PtO_2$ or mixtures of these three. At the temperatures and pressures of our oxidizing conditions, the following quantitative reaction occurs according to the authors quoted :

$$Pt + O_2 = PtO_2$$

To illustrate the variation of the quantity of hydrogen chemisorbed at equilibrium as a function of temperature and of the oxidizing agent, the curves in figure 5 have been traced, and the variation in the degree of covering and in the size of the platinum particles for various oxidizing conditions of the catalyst can be seen in table 1. The computations concerning the size of the platinum particles have been made in the hypotheses stated in a previous paper. [2]

---

[13] A. G. MILLS, S. WELLER and E. B. CORNELIUS, "Actes 2e Congr. Intern. de Catalyse", Paris, 1960, 2nd ed., Technip, Paris, 1961, p. 2221.

When treated with hydrogen at a high temperature the following reduction and redistribution of platinum would occur :

$$PtO_2 + 2H_2 = Pt + 2H_2O$$

This reaction is already achieved below 450°.[13] In all the cases we have carried out the reduction at 500° so as to be certain of having a quantitative reaction.

One notices from figures 1—4 that curves *I* and *II* in figures 3—4 and *II* and figures 1, 2 are close enough to curves *I* in figures 1 and 2 (new catalyst). The conclusion may therefore be drawn that the oxidation of the catalyst by oxigen at 150°, nitrogen protoxide at 300° and air at 500°, leads to a rebuilding of the chemisorption capacity exceeding 92% of that for a new catalyst. At these temperatures the coke layer is removed by the oxidants.

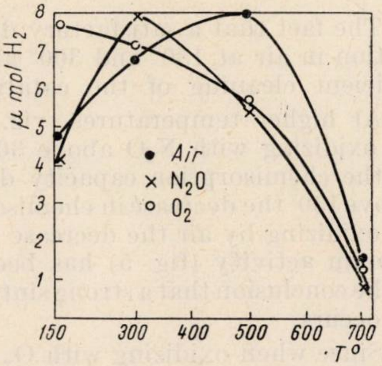


Fig. 5. — Variation of the chemisorption with the temperature and the oxidation agent.

*Table 1*

**Dependency of the platinum particle size on the temperature and the oxidation agent**

| Oxidizer | t °C | Ads. quant. μ mol $H_2$/g cat | H/Pt·100 % | d Å |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | 150 | 7.9 | 90 | 10.4 |
| | 300 | 7.3 | 83.2 | 11.4 |
| | 500 | 5.65 | 64.5 | 14.4 |
| | 700 | 1.3 | 14.8 | 63 |
| $N_2O$ | 150 | 4.2 | 42 | 22.2 |
| | 300 | 7.9 | 90 | 10,4 |
| | 500 | 5.3 | 60.1 | 17 |
| | 700 | 0.9 | 10.2 | 91 |
| Air | 150 | 4.8 | 54.5 | 16.9 |
| | 300 | 6.8 | 77.5 | 12 |
| | 500 | 8.1 | 92.3 | 10 |
| | 700 | 1.5 | 17.1 | 55 |

The fact that complete regeneration is not obtained may be explained both by a beginning of sintering of the platinum particles, and by the possibility for traces of poison to remain on the catalyst, which cannot be completely removed. We consider that a slight change in the contents of halogens of the catalyst does not influence its chemisorption capacity, nor that of catalytic activity, since the restoration of the catalytic properties after regeneration is of the same order of magnitude as the restoration of the chemisorption capacity and hence of the dispersion degree of the supported platinum. Moreover, the catalyst that we used, S.B.K., maintains its contents of halogens almost constant in the course of reiterated regenerations.

The fact that a satisfactory degree of regeneration is not reached by oxidation in air at 150° and 300° and in $N_2O$ at 150°, is explained by the insufficient cleaning of the catalyst surface.

At higher temperatures, viz. when oxidizing with $O_2$ above 150°, when oxidizing with $N_2O$ above 300° and when oxidizing with air above 500°, the chemisorption capacity decreases. Thus, while for oxidizing by $O_2$ above 150° the decrease in chemisorption capacity is slow at the beginning, when oxidizing by air the decrease is rapid immediately after the point of maximum activity (fig. 5) has been exceeded. These observations lead us to the conclusion that a strong sintering phenomenon of the platinum deposited occurs.

Since when oxidizing with $O_2$ and $N_2O$ the sintering process already appears at temperatures that are very low in comparison with the melting point of platinum, this means that, on the surface of the platinum particles, the burning of the coke produces a strong local heating which would lead to a temperature increase in the platinum particles by a few hundred degrees.

The phenomenon is still the more violent at 700°, where the oxidizing reactions occur with particular energy. Thus, when oxidizing by $N_2O$, for every atom/gram of C oxidized, energy corresponding to the following reactions is let off :

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \qquad \Delta H = -(2 \times 19.5) \ \text{kcal}$$

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94.1 \ \text{kcal}$$

Since both reactions are exothermal, the more violent oxidation and hence more powerful sintering of the particles when oxidized with $N_2O$ rather than with $O_2$ or air is understandable.

The oxidizing capacity of $N_2O$ is lower than that of oxygen up to 500°, where they are almost equal, after which it exceeds that of oxygen. The fact that $O_2$ is more active than $N_2O$ at 150° is explained by the limited decomposition of $N_2O$ and hence by the release of a smaller quantity of oxidant, as well as by the dilution of oxygen with nitrogen.

Since the coke is burnt both on the support and on the platinum particles, it is considered that the reaction :

$$CO + 1/2 \ O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -67.7 \ \text{kcal}$$

is the main source of heat.[13]

In case strong oxidants are used at a temperature that is already very high and taking into consideration the summed up exothermal effects, the temperature of the platinum particles may reach, locally, the order of magnitude of the melting temperature. Hence the increase in size of the platinum particles when oxidizing at 700° is carried out, up to values exceeding 90 Å (table 1).

Theoretically, on account of the very high temperature of platinum, sintering could be still much stronger. However, this phenomenon does not occur due to the very low concentration of platinum on the surface of the support, the metal occupying less than 1% of the total, as well as owing to the very short time of overheating. This time is of the order of $10^{-12}$ seconds, after which the heat scatters particularly by conduction, [13] and to a smaller extent by radiation.

The fact that a strong sintering of the platinum particles occurs when the coke is oxidized, is also evidenced by the fact that a catalyst oxidized by air at 700° and reduced at 500° (fig. 2 curve *VI*) has a chemisorption capacity 2.4 times smaller than a catalyst oxidized at 500° and reduced at 700° (figs. 1, 2, curve *V*).

The oxidation of the platinum particles therefore occurs at temperatures much higher than those of the mass as a whole. In view of the very important thermal effects occurring when coke is oxidized, the regeneration methods listed cannot be applied on an industrial scale except by maintaining a reduced concentration of oxidant in an inert gas, the possibility being thus given for the heat removal in time.

It is most interesting to note that Langmuir's isotherm equation appliable to the adsorption of hydrogen on platinum supported by alumina as we have shown in a previous paper, [2] only applies to regenerated catalysts, for degrees of regeneration exceeding 92%. For sinterized or uncompletely regenerated catalysts Langmuir's equation no longer applies.

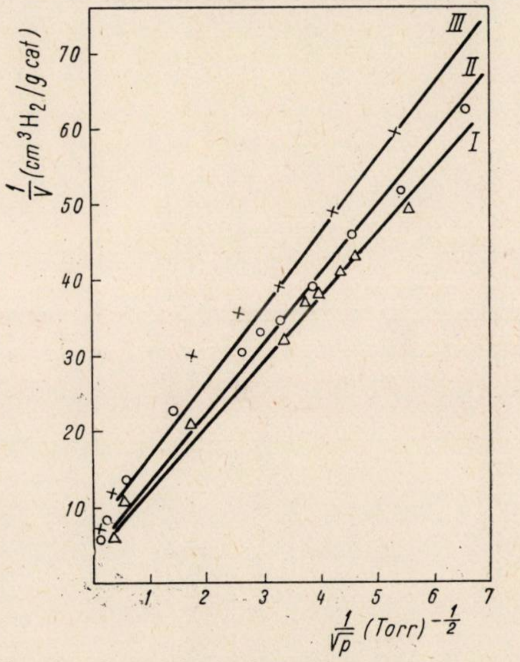


Fig. 6. — Langmuir isotherms for fresh (*I*) and regenerated (*II*, *III*) catalyst.

In figure 6 curve *I* represents Langmuir's isotherm equation for a fresh catalyst, curve *II* for the catalyst oxidized by air at 500° and curve *III* for the catalyst oxidized by $O_2$ at 150° or by $N_2O$ at 300°. It should be noticed that for curves *II* and *III* the deviations of the points with respect to a straight line, are more important than for curve *I*. In conclusion, Langmuir's isotherm equation is only appliable to catalysts having a clean surface and platinum dispersion close to that of a fresh catalyst.

## CONCLUSIONS

Regeneration of the chemisorption capacity of coked catalysts in comparison with fresh catalysts has been obtained in a 92% proportion by oxidizing for 2.5 hours, with $O_2$ at 150°, $N_2O$ at 300° and air at 500°, and reduction with hydrogen at 500° for 2.5 hours.

It was found that, in a wide range of pressures, Langmuir's isotherm equation is only appliable to catalysts regenerated in a proportion of at least 92%.

For computing the scattering degree of the supported platinum, the H/Pt ratio is determining.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1285–1290 (1968)

# ÜBER DIE „KALTE FLAMME" BEI DER METHANOXYDATION

D. P. LAZĂR und I. A. SCHNEIDER

Vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der „Al.-I.-Cuza"-Universität, Jassy, Calea 23 August, 11

*Eingegangen am 18. Dezember 1967*

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß sich bei der von Salpetersäure angeregten Methanoxydation unter Fließbedingungen bei niederen Temperaturen eine Lichtemission beobachten läßt, die auf eine kalte Flamme hinzudeuten scheint, weil auch die Temperaturverteilung die entsprechende charakteristische Form aufweist. Es wird eine kinetische Deutung für den beobachteten Temperaturanstieg versucht, wonach die Formaldehydbildung für die beobachtete Lichtemission verantwortlich wäre.

In einer Reihe von vorangegangenen Arbeiten [1–3] ist darauf hingewiesen worden, daß sich bei der durch Salptersäure angeregten Methanoxydation unter gegebenen Reaktionsbedingungen ein charakteristisches Temperaturmaximum ausbildet, das bis zu über 200° die ursprüngliche Reaktortemperatur überschreiten kann. Die genauen Bedingungen unter denen dieses Maximum entsteht, sowie die Zusammenhänge zwischen seiner Lage und Höhe und der Reaktionsproduktenbildung,[2,3] als auch die Tatsache, daß das Maximum auch in Gegenwart von $NO_2$ beobachtet wurde,[1] sind in obengenannten Arbeiten ausführlich beschrieben. Gleichzeitig wurde hervorgehoben, daß das Temperaturmaximum die für die „kalte Flamme" charakteristische Temperaturverteilung aufweist, obwohl in der Literatur diese Möglichkeit nicht erwogen wird.[4]

Vor kurzem veröffentlichten auch Egret u. Mitarb.[5] Ergebnisse, die auf eine kalte Flamme bei der Methanoxydation unter statischen Bedingungen hinzudeuten scheinen. Dieselbe Schlußfolgerung ergibt sich auch aus älteren Arbeiten Vanpées.[6]

Inzwischen ist es uns gelungen eine charakteristische Lichtemission während der Methanoxydation unter Fließbedingungen bei niederen Temperaturen photographisch festzuhalten, doch zum Unterschied zu den bekannten kalten Flammen, die schwach bläulich leuchten, ist die Methanflamme schwach rosa, was die Beobachtungen Vanpées zu bestätigen scheint. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Flamme entweder stationär ist, oder aber sich mit geringer Geschwindigkeit entlang des Reaktors bewegt.

---

[1] A. B. Nalbandian, O. Ivanov and I. A. Schneider, *Doklady A. N. S. S. S. R.* (unter Druck).

[2] I. Iosif, I. A. Schneider und A. B. Nalbandian, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 671 (1968).

[3] I. Iosif, I. A. Schneider und A. B. Nalbandian, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 857 (1968).

[4] B. Lewis und G. von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases", 2. Ausg., Acad. Press Inc., New-York, 1961, S. 135.

[5] L. R. Sochet, J. Egret und M. Luquin, *Bull. Soc. Chim. France,* **1965**, 2205; *J. Chim. phys.*, **63**, 1555 (1966).

[6] M. Vanpée, *Fuel*, **34**, 433 (1955); *Compt. rend.*, **243**, 804 (1956).

Die in Abb.1 wiedergegebene Aufnahme, ist unter folgenden Reaktionsbedingungen photographiert worden.

Mit Quarzbruchstücken ausgefüllter Quarzreaktor; freies Volumen 0,1136 $cm^3/cm$, mit 2%iger Tetraboratlösung vorbehandelte Oberfläche. Reaktorlänge 9 cm.

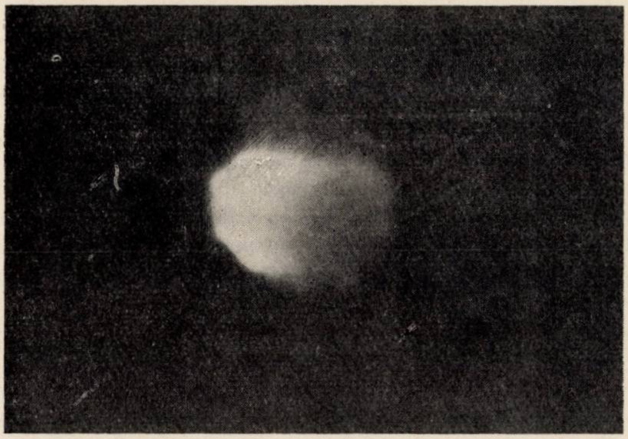


Abb. 1. — Aufnahme der charakteristischen Lichtemission während der Methanoxydation bei 500°.

Reaktionsgemisch : $CH_4$ : Luft = 1 : 2, 3% 98%ige $HNO_3$; die Reinheit der Reaktanten wurde gaschromatographisch geprüft. Fließgeschwindigkeit 1800 $cm^3$/Min.; Eingangswiderstand 480—500 mmHg. Ofentemperatur 505°; Maximumstemperatur 726° (die entsprechenden Temperaturverteilungen, sowie der zeitliche Temperaturanstieg sind in Abb. 2 wiedergegeben.)

Photoapparat "Start" mit Objektiv Helios 44, 2/58; ORWO-Film 27 DIN, Blende 2, Belichtung 5 Sek.

Durch Registrieren des Temperaturanstieges wurde festgestellt, daß sich die Flammenausbildung durch eine Induktionsperiode auszeichnet.

Ähnliche Temperaturanstiege sind auch unter anderen Reaktionsbedingungen beobachtet worden wie aus den Abb. 3 und 4 hervorgeht, die sich auf einen Quarzreaktor mit einem freien Volumen von 0,168 $cm^3/cm$ und einer Länge von 9,8 cm, sowie auf die in den Abbildungen angeführten Reaktionbedingungen beziehen. In allen Fällen ist eine deutliche Induktionsperiode vorhanden.

In diesen Abbildungen sind auch die entsprechenden registrierten Temperaturabnahmen nach Reaktionsabbruch eingezeichnet aus denen hervorgeht, daß sich schon nach 4—5 Min. die ursprüngliche Reaktortemperatur wieder einstellt.

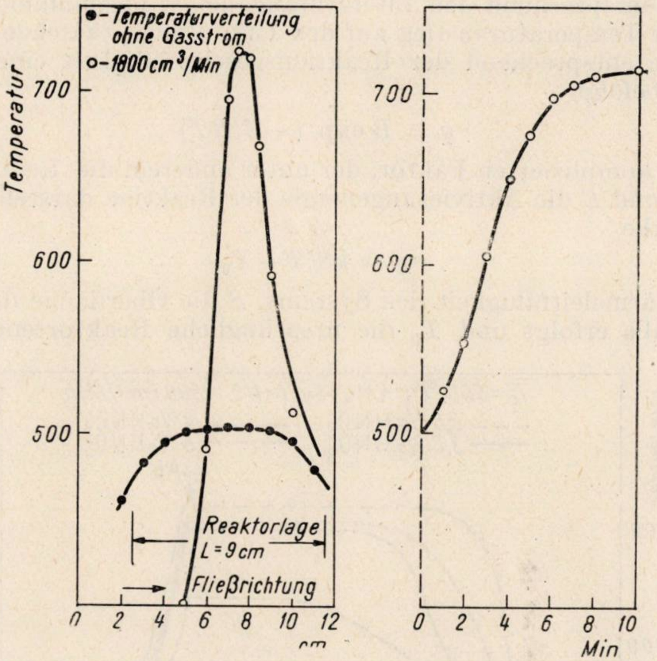


Abb. 2. — Die Temperaturverteilung der „kalten Flamme" und der Temperaturanstieg bis zur Ausbildung der stationären Flamme.

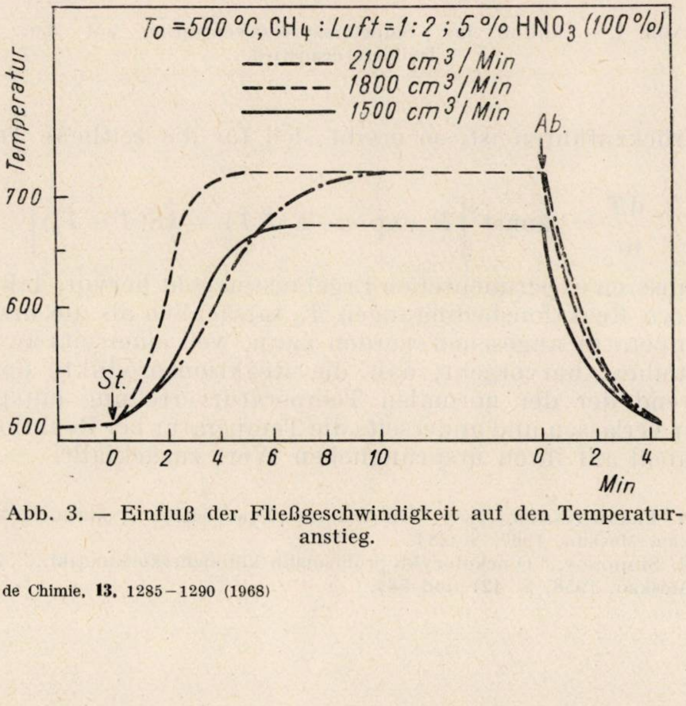


Abb. 3. — Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf den Temperaturanstieg.

Wird entsprechend den Literaturangaben [7,8] angenommen, daß der beobachtete Temperaturanstieg auf den Unterschied zwischen derWärmebildung, die entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit eine Arrhenius-Gleichung befolgt

$$+q = B \exp\ (-E/RT) \tag{1}$$

wo $B$ einen komplizierten Faktor, der unter anderem die Reaktionswärme einschließt und $E$ die Aktivierungenergie der Reaktion darstellen und der Wärmeabgabe

$$-q = kS(T-T_0) \tag{2}$$

wo $k$ die Wärmeleitfähigkeit des Systems, $S$ die Oberfläche durch die die Wärmeabgabe erfolgt und $T_0$ die ursprüngliche Reaktortemperatur be-

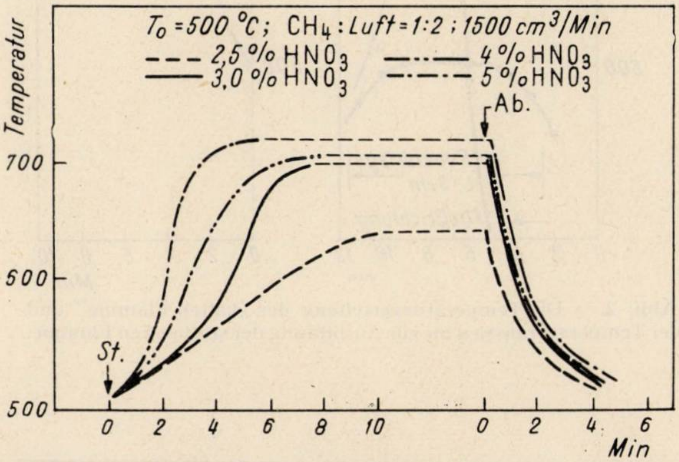


Abb. 4. — Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf den Temperaturanstieg.

deuten, zurückzuführen ist, so ergibt sich für die zeitliche Temperaturzunahme :

$$\frac{dT}{dt} = \text{konst} \left[ B \exp\ (-E/RT) - kS(T-T_0) \right] \tag{3}$$

Aus unseren experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß unter den angewendeten Reaktionsbedingungen $T_0$ tatsächlich als die ursprüngliche Reaktortemperatur angesehen werden kann, weil einerseits aus der Temperaturverteilung hervorgeht, daß die Reaktionsprodukte den Reaktor bei annährend der der normalen Temperaturverteilung entsprechenden Temperatur verlassen und anderseits die Temperatur bei Reaktionsabbruch zeitlich schnell auf ihren ursprünglichen Wert zurückfällt.

---

[7] D. A. Frank-Kamenetzky, "Diffusia i teploperedachia v khimicheskoi kinetike", 2. Ausg., Nauka, Moskau, 1967, S. 284.

[8] N. N. Semionov, "O nekotorykh problemakh khimicheskoi kinetiki...", 2.Ausg., A. N. S. S. S. R., Moskau, 1958, S. 421 und 584.

Unter stationären Temperaturbedingungen, d. h. für $T_{max}$ ergibt sich somit

$$B\ \exp(-E/RT_{max}) = kS(T_{max} - T_0)$$

woraus sich, mit $\Delta T_{max} = T_{max} - T_0$

$$kS = B \exp\ (-E/RT)_{max})\ /\ \Delta T_{max} \tag{4}$$

unter der Annahme, daß der Temperatureinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit des Systems vernachlässigbar ist, berechnen läßt.

Somit gilt für den zeitlichen Temperaturanstieg:

$$\frac{dT}{dt} = D \exp\left(-E/RT\right)\left[1 - \exp\left(E/R\cdot\frac{T_{max} - T}{TT_{max}}\right)\Delta T/\Delta T_{max}\right] \tag{5}$$

worin $D =$ konst.$B$, gewöhnlich konstant angenommen wird, obwohl die Reaktionswärme, die in diesem Faktor enthalten ist, temperaturabhängig ist.

Wie ersichtlich, ergibt sich für $TT_{max} \gg T_{max} - T$

$$\frac{dT}{dt} \approx D\ \exp\ (-E/RT)\left[\ 1 - \Delta T/\Delta T_{max}\ \right] = D\ \exp\ (-E/RT)\frac{T_{max} - T}{\Delta T_{max}}$$

da $\Delta T_{max} - \Delta T = T_{max} - T$

d. h. eine graphische Darstellung von $\log\left[\frac{\Delta T_{max}}{T_{max} - T}\cdot\frac{dT}{dt}\right]$

gegen $1/T$ müßte entsprechend

$$\log\left[\frac{\Delta T_{max}}{T_{max} - T}\cdot\frac{dT}{dt}\right] = \log\ D - \frac{E}{2,3\ R}\cdot 1/T. \tag{6}$$

zu einer Geraden führen, aus deren Neigungswinkel die Aktivierungsenergie der Reaktion abzuleiten wäre.

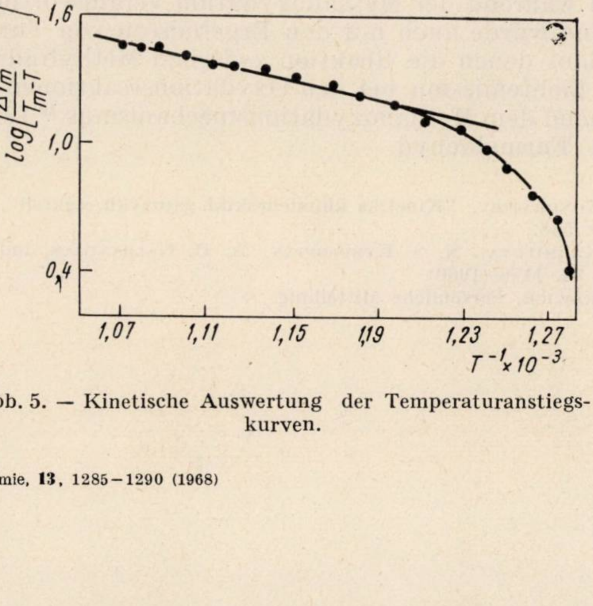


Abb. 5. — Kinetische Auswertung der Temperaturanstiegskurven.

Da aber $\frac{dT}{dt}$ schwer abzumessen ist, wurde in Wirklichkeit in Abbildung 5, die auf dem in Abb. 2 dargestellten Temperaturverlauf beruht, $\log\left[\frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max}-T}\right]$ gegen $1/T$ aufgetragen, was zu einem exponentiellen Kurvenverlauf führte.[9] Der letzte Teil der erhaltenen Kurve, der sich auf den gradlinigen Kurvenverlauf mit konstanten $\frac{dT}{dt}$ aus Abb. 2 bezieht, scheint eine kinetische Auswertung zu ermöglichen. Aus dem Neigungswinkel dieser Geraden läßt sich eine Aktivierungsenergie zu 9,9 kcal/Mol berechnen, die sich in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $E_A = 8{,}5$ kcal/Mol für die Kettenfortpflanzung[10] der Methanoyxdation befindet.

Ein ähnlicher Wert ergibt sich auch nach der von Semionov für stationäre Reaktionsbedingungen abgeleiteten Gleichung[8]:

$$\frac{RT^2_{\max}}{E} - T_{\max} + T_0 = 0 \qquad (7)$$

$$\text{d. h. } E = \frac{RT^2_{\max}}{\Delta T_{\max}} = \frac{2\times 999^2}{221} = 9{,}1 \text{ kcal/Mol}$$

Somit kann angenommen werden, daß der Temperaturanstieg wahrscheinlich die Radikalbildung während der Kettenfortpflanzung wiederspiegelt.

Auch stimmt der erhaltene Wert mit dem von Semionov[10] angenommenen Energiewert für die Bildung der maximalen Formaldehydkonzentration

$$[CH_2O]_{\max} = \exp\,(-8500/RT)\,[CH_4]$$

überein. Da in einer vorhergehenden Arbeit[3] gezeigt worden ist, daß vor allem ein Zusammenhang zwischen dem Temperaturmaximum und der Formaldehydbildung besteht, kann gefolgert werden, daß diese für die Lichtemission während der Methanoxydation verantwortlich sein könnte. Diese Annahme würde auch mit den Ergebnissen von Turkewich[11] übereinstimmen, laut denen die Reaktion zwischen Methylradikal und Sauerstoff für die Lichtemission bei den Oxydationsreaktionen verantwortlich ist. Entsprechend dem Methanoxydationsmechanismus[10] führt diese Reaktion aber zu Formaldehyd.

[9] V. N. Kondratiev, "Kinetika khimicheskikh gasovykh reaktsii", A. N. S. S. S. R., Moskau, 1958, S. 548.

[10] L. V. Karmilova, N. S. Enkolopian, A. B. Nalbandian und N. N. Semionov, *Zhur. fiz. khim.*, **34**, 1176 (1960).

[11] J. Turkewich, Persönliche Mitteilung.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1291−1295 (1968)

# CHALEUR DE FUSION DU MÉLANGE BINAIRE $NaNO_3 + KNO_3$

D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA

Centre de chimie physique de l'Académie, Bucarest, 31, str. Galaţi

*Reçu le 20 février 1968*

A l'aide d'un calorimètre différentiel on a déterminé la chaleur de fusion du mélange de nitrate de sodium et de nitrate de potassium (à diverses concentrations) qui forment en refroidissant des cristaux mixtes.

En vertu de certaines recherches antérieures,[1] effectuées à l'aide d'un microcalorimètre pour hautes températures du type Calvet,[2] on a mis au point une méthode pour la détermination des chaleurs de fusion des composés inorganiques, semblable à l'analyse thermique différentielle (A. T. D.), méthode que l'on a perfectionnée tant du point de vue expérimental, que théorique.

A l'aide du système indiqué dans ce qui suit, sous forme d'un calorimètre différentiel, on a déterminé les chaleurs de fusion du système binaire $NaNO_3 + KNO_3$ qui forment en refroidissant des cristaux mixtes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage utilisé comporte une cellule calorimétrique, un système de programmation de la température et le système d'enregistrement simultané de la température et de la courbe différentielle.

La cellule calorimétrique est formée d'un bloc d'aluminium cylindrique à deux cavités où l'on introduit les deux creusets.

L'échauffement uniforme du bloc se fait à l'aide d'une résistance en kanthal montée *bifilaire* pour éliminer les courants d'induction. Les creusets utilisés ont été en porcelaine.

On a introduit dans l'un des creusets une quantité connue de mélange de nitrates, et dans l'autre creuset de l'alumine finement broyée, étant donné que celle-ci est inerte du point de vue chimique et thermique, dans l'intervalle de température choisi par nous, et ne présente pas de modifications structurales. La quantité d'alumine a été choisie de manière qu'elle absorbe à l'échauffement une quantité de chaleur correspondant à celle du mélange étudié. Cela a permis d'obtenir une bonne symétrie en ce qui concerne le comportement thermique du système, qui s'est traduit pratiquement par l'obtention d'une ligne de zéro droite et la superposition des deux droites représentant la température des deux creusets.

Afin d'augmenter l'efficacité et la précision de l'enregistrement aussi bien de la température, que surtout de la courbe différentielle, on a introduit les deux thermocouples, en (BTE-

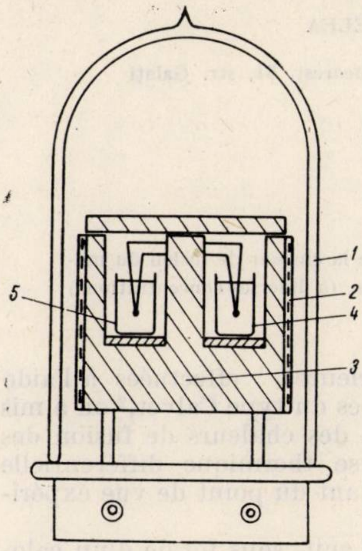
---

[1] D. I. Marchidan et M. Gambino, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 1954,.

[2] E. Calvet et H. Prat, « Récents progrès en Microcalorimétrie », Dunod, Paris, 1961.

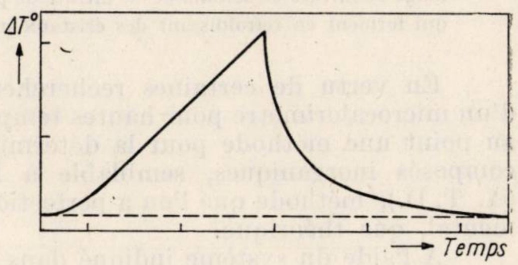
— ATE) Chromel-Alumel (∅ = 0,5 mm) dans le matériau d'étude, situés exactement dans le centre de l'épreuve ; cela est très important pour obtenir l'allure de la courbe différentielle et une évaluation exacte de la surface obtenue, ainsi qu'une ligne de zéro aussi parallèle que possible à l'axe de l'abscisse [3].

La montée linéaire de la température a été réalisée à l'aide d'un autotransformateur auquel on a adapté pour l'entraînement un système à montre ayant la possibilité d'obtenir différentes vitesses d'échauffement.



← Fig. 1. — Cellule calorimétrique : *1*, vase de Dewar; *2*, élément de chauffage bifilaire en Kanthal; *3*, bloc du calorimètre; *4* et *5*, creusets.

Fig. 2. — Courbe différentielle de la chaleur de fusion.



La surface d'au-dessous de la courbe obtenue à la température de fusion est proportionnelle avec la quantité de chaleur absorbée à la fusion du mélange de la cellule calorimétrique.

Pour empêcher les pertes de chaleur, la cellule calorimétrique a été isolée de l'extérieur au moyen d'un vase de Dewar aux parois argentées.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pour l'étalonnage de ce calorimètre différentiel on a utilisé des sels purs. Les valeurs des chaleurs de transition et de fusion trouvées dans la littérature sont assez différentes. Le nitrate de sodium, ainsi que le nitrate de potassium que l'on a employés ont été de la pureté *p. a.* et fondus avant l'utilisation. Au tableau 1 figurent les valeurs connues pour la chaleur de transition du nitrate de potassium.

Nous considérons que les deux dernières valeurs sont les meilleures, étant donné la précision des méthodes utilisées.

En ce qui concerne les chaleurs de fusion du nitrate de potassium et du nitrate de sodium, dans la littérature il y a nombre de données qui ne concordent pas entre elles. Aux tableaux 2 et 3 figurent les valeurs des chaleurs de fusion, obtenues par divers auteurs au moyen de méthodes différentes.

---

[3] P. D. Garn, « Thermoanalytical Methods of Investigation », Academic Press, New York, 1965, p. 78;
L. G. Berg, « Vedenie v termografiu », Izd. Akad. Nauk. S. S. S. R., Moscou, 1961;
W. W. Wendlandt, « Thermal Methods of Analysis », Interscience Publishers, New York, 1964, p. 149.

*Tableau 1*

**Chaleur de transition du $KNO_3$ (cal/mole)**

| Méthode | Chaleur de transition |
|---|---|
| Chaleurs spécifiques [4] | 1405 |
| Chaleurs spécifiques [5] | 1295 |
| Chaleurs spécifiques [6] | 1218 |
| Calorimètre différentiel [7] | 1191 |

Pour l'étalonnage du calorimètre différentiel on a utilisé le nitrate de potassium et le nitrate de sodium. En comparant les valeurs, figurant aux tableaux 2 et 3, nous avons choisi pour la chaleur de fusion les valeurs ci-dessous :

*Tableau 2*

**Chaleur de fusion du $KNO_3$ (cal/mole)**

| Méthode | Chaleur de fusion |
|---|---|
| Chaleurs spécifiques [6] | 2300 |
| Cryométrie [8] | 2357 |
| Cryométrie [9] | 2400 |
| Cryométrie [10] | 2910 |
| Calorimétrique [11] | 2570 |

$$KNO_3 = 2300 \text{ cal/mole et } NaNO_3 = 3600 \text{ cal/mole}$$

Nous considérons que ces valeurs sont les valeurs les plus indiquées, vu qu'elles ont été obtenues à l'aide d'un calorimètre adiabatique de grande précision pour les températures élevées.

---

[4] K. K. Kelley, *Bur. Mines Bull.*, **371**, 41 (1934).

[5] H. Miekk'oja, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **A. I.**, *7* (1941).

[6] V. A. Sokolov et N. E. Schmidt, *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Analiza*, **26**, 123 (1955); **27**, 217 (1956).

[7] Antti Arell, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **A VI**, *101* (1962).

[8] Y. Doucet et Cat. Vallet, *Compt. rend.*, **259**, 1517 (1964).

[9] P. Franzosini et C. Sinistri, *Ricerca sci.*, **33 (II—A)**, 411 (1963); R. Riccardi et C. Sinistri, *Ricerca sci.*, **35 (II—A)**, 1026 (1965).

[10] E. Magneron, Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1959.

[11] H. M. Goodwin et H. T. Kalmus, *Phys. Rev.*, **28**, 1 (1909).

*Tableau 3*

**Chaleur de fusion du $NaNO_3$ (cal/mole)**

| Méthode | Chaleur de fusion |
|---|---|
| Calorimétrique [9] | 3740 |
| Cryométrie [9] | 3710 |
| Calorimétrique [6] | 3600 |
| Cryométrie [12] | 3600 |
| Calorimétrique [11] | 3600 |
| Dissolution en eutectique [13] | 3570 |
| Calorimétrique et cryométrie [14] | 3520 |
| Calorimétrique [15] | 3490 |
| Cryométrie [16] | 3800 |
| Analyse thermique différentielle [17] | 3549 |
| Calorimétrique [18] | 3490 |

Les valeurs que nous avons obtenues pour la chaleur de fusion des mélanges sont données sur la figure 3 et au tableau 4, d'où l'on observe

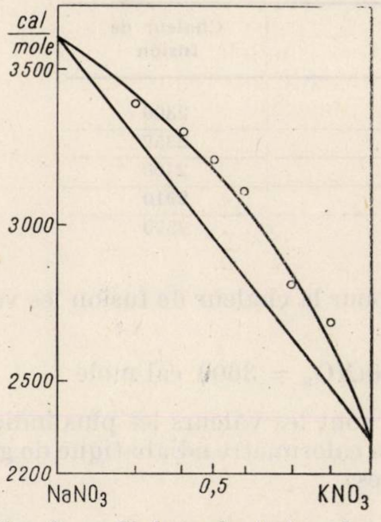


Fig. 3. — Chaleurs de fusion des mélanges de nitrates.

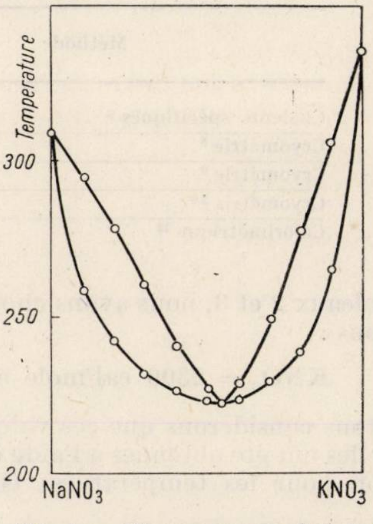


Fig. 4. — Diagramme de fusion du mélange de $NaNO_3 + KNO_3$.

---

[12]. H. C. Ko, T. Hu, J. G. Spencer, C. Y. Huang et L. G. Hepler, *J. Chem. and Eng. Data*, **8**, 364 (1963).

[13] T. Hu, H. C. Ko et L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **68**, 387 (1964).

[14] G. J. Janz et T. R. Kozlowski, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2857 (1963).

[15] A. Mustajoki, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **A VI**, 7 et 5 (1957).

[16] E. R. Van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, **60**, 173 (1956).

[17] D. M. Speros et R. L. Woodhouse, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2164 (1963).

[18] K. K. Kelley, U. S. Bureau of Mines. Bulletin 584, U. S. Governement Printing Office, Washington, D. C., 1960.

qu'elles ne correspondent pas à l'additivité simple, tel qu'il résulterait de la relation linéaire du type Vegard

$$H = x_1 H_{fus} (NaNO_3) + x_2 H_{fus} (KNO_3)$$

*Tableau 4*

**Chaleur de fusion du mélange de $KNO_3-NaNO_3$(cal/mole)**

| $x_1$ ($KNO_3$) | 0,00 | 0,25 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,75 | 0, 87 | 1,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_{fus}$(exp.) | 3600 | 3382 | 3290 | 3195 | 3100 | 2802 | 2685 | 2300 |
| $H_{fus}$(add.) | 3600 | 3275 | 3080 | 2950 | 2820 | 2515 | 2469 | 2300 |

Le diagramme du système (fig. 4) indique la formation d'une solution solide continue,[19] au minimum à 222° et pour une concentration de 54% de $KNO_3$.

## CONCLUSIONS

Pour conclure, nous soulignons l'importance de la méthode calorimétrique différentielle à températures élevées (modèle A. T. D.) pour l'étude des chaleurs de fusion des mélanges binaires de sels fondus qui forment des solutions solides sur le diagramme de fusion.

Nous remercions le professeur I.G. Murgulescu pour l'aide accordée à l'élaboration de ce travail et Volcovici Carel pour sa contribution à la réalisation de la partie expérimentale

[19] A. Kofler, *Monatsh.*, **86**, 643 (1955).

Revue Roumaine de Chimie. **13**, 1297 – 1300 (1968)

# SIMULTANEOUS VIBRATIONAL TRANSITIONS. I

## COMPETITIVE SIMULTANEOUS VIBRATIONAL TRANSITIONS IN CARBON DISULFIDE – IODOFORM – IODINE MIXTURES

SIMONA BĂDILESCU

Research Department, Chemical Works "Borzeşti", Oraşul Gh. Gheorghiu-Dej

*Received January 26, 1968*

The simultaneous vibrational transitions in carbon disulfide and iodoform mixtures and the competitive simultaneous vibrational transitions in carbon disulfide – iodoform – iodine mixtures were investigated.

Literature data on decomposition reaction of iodoform solutions were correlated with the variations in the intensities of simultaneous transitions of both $CS_2$ – $CHJ_3$ and $CS_2$ – $J_2$ mixtures.

There are only a few data on simultaneous transitions corresponding to combination of two infrared active vibrations in liquid mixtures [1,2] but no studies were carried out in view of evidencing an intensity–polarity relation for mixtures with a partner differing in polarity.

In connection with another work on simultaneous vibrational transitions (ST), we observed an ST-band in the spectra of carbon disulfide–iodoform mixtures of various concentrations. In spite of the moderate solubility of iodoform in carbon disulfide (about 14 % at room temperature), as well as the decomposition reactions which occur under the influence of light and air, it was of great interest to investigate this ST-band, together with corresponding ST-bands of the pairs of carbon disulfide–bromoform and carbon disulfide–chloroform mixtures in order to emphasize the intensity–polarity relation in this series. The results obtained are given in table 1, together with literature data for mixtures earlier investigated by Hooge *et al.*[1,2]

The observed frequency at 4517 $cm^{-1}$ is in good agreement with the sum of the $\nu_3$ of carbon disulfide (asymmetrical vibration) and $\nu_1$ of iodoform ($\nu_{CH}$ stretching mode), the ST-band corresponding to the difference $\nu_1 - \nu_3$ being overlapped. The intensity of ST-band of $CS_2$–$CHJ_3$ mixtures is less noticeable than that of the corresponding ST-bands of $CS_2$–$CHBr_3$ and $CS_2$–$CHCl_3$ mixtures. This lowering in intensity of the ST-band of $CS_2$–$CHJ_3$ mixture might be explained as due to the small density of interacting pairs of molecules (only 14 % iodoform in solution) but, on the other

---

[1] J. A. A. Ketelaar and F. N. Hooge, *Rev. Trav. chim.*, **75**, 857 (1956).

[2] F. N. Hooge, Thesis, Amsterdam, 1956.

*Table 1*

**Vibrational and Simultaneous Transitions Frequencies**

| Compound | | Vibrational frequency*) ($\nu_{CH}$) $cm^{-1}$ | | Simultaneous transitional frequencies **) $cm^{-1}$ found | Simultaneous transitional frequencies **) $cm^{-1}$ calcd. | $\Delta\nu_{1/2}$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CHCl_3$ | *a)* | 3019 | | 4533 | 4534 | 50 |
| | *b)* | 3033,[3] | 3019 [2] | 4525 [2] | 4548 [2] | |
| $CHBr_3$ | *a)* | 3022 | | 4538 | 4537 | 52 |
| | *b)* | 3022,[2] | 3023 [4] | 4533[2] | 4538 [2] | |
| $CHJ_3$ | *a)* | 3003 ***) | | 4517 | 4518 | 45 |
| | *b)* | 2911 [5] | | — | 4426 | |
| | | 2974 [5] | | — | 4489 | |
| | | 3003 [5] | | — | 4518 | |

*) *a)* are values obtained in this paper and *b)* literature data.

**) the value of the asymmetrical vibration frequency of CS was taken equal to 1515 $cm^{-1}$ for all systems studied.

***) in diluted $CCl_4$ solution.

hand, as the intensities of the ST-bands are proportional to the square of the matrix element of the induced dipole moment, the average of which being a function of molecular dipole moment which decreases in the following manner[6,7] :

$$\mu_{CHCl_3} > \mu_{CHBr_3} > \mu_{CHJ_3}$$

the second reason of the low intensity of the ST-band above mentioned, is due to the polarity of the same iodoform molecule.

The ST-band of iodoform and carbon disulfide mixture becomes observable at concentrations of minimum 4% iodoform and a pathlength of 20 mm. Data on the variation in intensities of ST-bands were obtained from absorbance measurements because of the small value of intensity and of insufficiently isolated bands. Figure 1 (curve *a*) shows an increase in the ST-band intensities as the concentration of iodoform increases. The determination of the greatest value of ST-band intensity cannot be evaluated because the above mentioned limit of concentration.

The variation in ST-band intensities due to iodoform decomposition was also measured. Solutions freshly prepared, in dark and inert atmosphere, show only a very weak absorption at 1707 $cm^{-1}$ ; this band rose fast (figure 2, curve *b*) by keeping the solutions in light and in the presence of oxygen (air), and is assigned to the ST-band corresponding to the carbon disulfide — iodine mixture, earlier observed by Hooge.[1,2] It is due to the combination of $\nu_3$ frequency of carbon disulfide with the Raman frequency of elemental iodine (214.3 cm$^{-1}$ for gaseous iodine [8]). Figure 2 (curve *a*) shows an increase in the carbon disulfide — iodine ST-band intensity as the intensity of carbon disulfide — iodoform ST-band decreases.

---

[3] A. Lecueyer and M. Marie Denariez, *J. Chim. phys.*, **60**, 412 (1963).

[4] N. E. Gaponova, M. P. Lisitsa and Yu. P. Chashchenko, *Optika i spektroskopija*, **8**, 465 (1960).

[5] R. M. Hexter and H. Cheung, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1186 (1956).

[6] M. O. Bulanin and M. G. Melnik, *Optika i spektroskopija, Sbornik statei*, **3**, 214 (1967).

[7] M. O. Bulanin and M. G. Melnik, *Optika i spektroskopija*, **23**, 504 (1967).

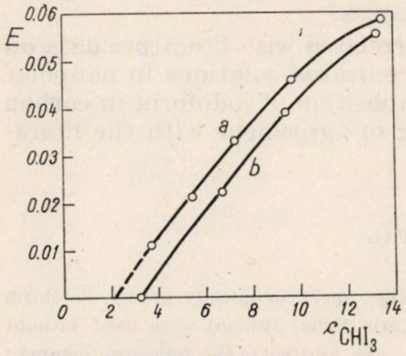


Fig. 1. — ST-bands absorbance *versus* iodoform concentrations; *a*, standard solutions, and *b*, with iodine addition.

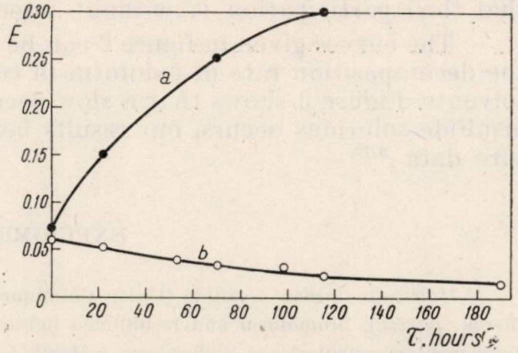


Fig. 2. — Absorbance variations of ST-bands during iodoform decomposition; *a*, $CS_2-CHJ_3$ ST-band, and *b*, $CS_2-J_2$ ST-band.

In fact, by the decomposition of iodoform, from a two-membered mixture ($CS_2-CHJ_3$) a new mixture appears, with at least three components ($CS_2-J_2-CHJ_3$) and this mixture can be considered as a pair of two-membered mixtures in which carbon disulfide is the common partner. The carbon disulfide molecules of this mixture are involved in the resulted field of both iodine and iodoform molecules and, consequently, the ST-bands of such mixtures are competitive. It can be seen, from figure 1 (curve *a*),

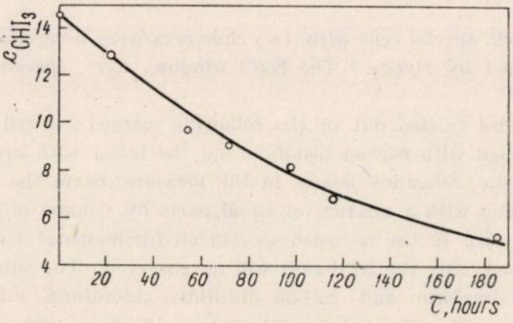


Fig. 3. — Rate of decomposition of iodoform by exposure at light and air of samples in carbon disulfide.

---

[8] N. Cordes, *Z. Physik*, **97**, 603 (1935); Landolt-Börnstein, vol. 1, 3rd part, "Molekeln" II, Springer-Verlag, Berlin, 1951, S. 15.

that a weakening in the ST-band of the $CS_2-CHJ_3$ mixture occurs when adding iodine to the mixture. The above mentioned phenomenon might be explained assuming that in this mixture a $J_2-CHJ_3$ charge transfer complex occurs and thus the interaction of carbon disulfide and iodoform molecules is diminished. (In this explanation the influence of the other compounds resulted by decomposition of iodoform was neglected, assuming that their participation is without importance.)

The curves given in figure 2 can be correlated with literature data on the decomposition rate of iodoform in concentrated solutions in nonpolar solvents. Figure 3 shows that a slow decomposition of iodoform in carbon disulfide solutions occurs, our results being in agreement with the literature data .[9,10]

## EXPERIMENTAL

*Materials.* Carbon disulfide (Union Chimique Belge, spectroscopically grade), iodoform (Merck, *puriss.*), bromoform and resublimed iodine (Carlo Erba, Milano) were used without supplementary purifications. Chloroform, a Merck G.R., was purified in the following manner: ethyl alcohol was removed by washing twice the chloroform with water (1 : 1 by volume) and then dried over anhydrous magnesium sulfate. By distillation, using a column packed with small glass rings, after a forerun (*cca.* 10%), the middle fraction was collected (b.p. 61°) the purity of which was 99.9+ % by v.p.c.

*Apparatus.* The spectra were recorded with a Carl Zeiss—Jena double beam spectrophotometer (Model UR-10).The wavenumbers were reliable in the whole work field with a precision of $\pm$ 3 $cm^{-1}$, a standard mixture of inden—camphor—cyclohexanone (98 : 0.8 : 0.8) being frequently used. [11]

*Cells.* In this work, special cells with two chambers were used, their construction being similar to that described by Hooge. [2] The NaCl windows were spaced with silvered brass rings.

*Measurements* were carried out in the following manner: a cell with two chambers, of which the former is filled with carbon disulfide and the latter with bromoform (or chloroform), was placed in the reference beam. In the measure beam the other cell was placed with both chambers filled with a mixture of equal parts by volume of carbon disulfide and bromoform (or chloroform). In the recorded spectra all fundamental bands of both $CS_2$ and $CHX_3$ being compensated, only the ST-bands will be observed. The simultaneous transitions of carbon disulfide—bromoform and carbon disulfide—chloroform mixtures were studied in such double chambers cells with a total pathlength of 10 mm; carbon disulfide—iodoform mixtures were investigated using simple cells of a 20 mm pathlength, the reference cell containing only pure carbon disulfide.

All liquid compounds were tested on purity by v. p. c. prior use.

*Acknowledgments.* We wish to thank Professor V. E. Sahini, D. Sc. (Centre of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania) for helpful discussions.

---

[9] R. Dubrisay and G. Emschwiller, *Bull. Soc. chim. France*, **1935**, 127.

[10] G. Emschwiller, *Bull. Soc. chim. France*, **1939**, 561.

[11] M. Avram and G. D. Mateescu, "Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în Chimia Organică", Editura Tehnică, Bucharest, 1966, p. 146.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1301–1305 (1968)

# THE VARIATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF SOME ALUMINAS FUNCTION OF THEIR PREPARATION

ALA NICOLESCU and MARIA GRUIA

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Division of Catalysis, Bucharest, Spl. Independenţei, 89

*Received February 15, 1968*

A series of aluminas having various properties, realized during their genesis, by modification of the surface activity of the precipitation medium, according to the methods described in previous works, were examined. The catalytic activity of these aluminas was studied, as against the dehydration-isomerization reaction of n-butyl alcohol. It was found that the dehydration power of aluminas is especially influenced by the nature of the raw material. The genetic admixtures employed play a role in the formation of the centers for the isomerization of butene-1, which results as principal product in this dehydration reaction.

In a previous work [1] we have shown the influence of the tensioactivity of the medium, in which the precipitation of the aluminium hydroxide occurs, on the physical properties of this one and on those of the alumina obtained by its calcination. Subsequently, we followed up the catalytic behaviour of the aluminas obtained by the indicated method, as against the transformation of the n-butyl alcohol.

The dehydration of the n-butyl alcohol, on alumina, was the subject of some previous studies,[2,3] in which the authors asserted that the reaction product obtained is 1-butene. With the development of the gas-chromatography, the products obtained on dehydration of n-butyl alcohol on alumina, have been analyzed again,[4] and it was found that butene-1 is not the only product obtained. In the conditions of this reaction, the double bound migration took place and stereoisomers 2-butenes (*cis* and *trans*) have been also obtained. The mechanism of n-butanol dehydration, as well as that of the isomerization of the resulting butenes, on aluminas, is largely discussed by Pines and Manassen. [5]

---

[1] A. Nicolescu and M. Gruia, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1255 (1965).

[2] a) A. A. Gregorieff, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.*, **33**, 173 (1901).
b) N. V. Ipatieff, *ibid.*, **33**, 182 (1901); *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 596, 3579 (1901).

[3] a) H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 3892 (1933);
b) N. V. Ipatieff, H. Pines and R. E. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2696 (1934).

[4] H. Pines and W. O. Haag, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).

[5] H. Pines and Y. Manassen, "Advances in Catalysis", vol. **16**, Academic Press, New York — London. 1966, p. 49.

Knözinger and Köhne,[6] calculated the values of the free enthalpies for different reaction stages and the results were in good agreement with the experimental data obtained. From this work it results that in the dehydration reaction of alcohols, the direct formation of olefins is preferred to the formation of the corresponding ether. In the dehydration of n-butyl alcohol, olefine is obtained directly and subsequently isomerized.

## EXPERIMENTAL DATA

In this paper, we studied the dehydration-isomerization reaction of n-butyl alcohol on aluminas obtained by us and characterized in papers.[1,7] The notation of these aluminas is the same as in the previous paper, in which we described also their preparation.

We started from the hypothesis that, by modification of the surface activity of the medium in which the aluminium hydroxide is formed, we can direct the formation of the crystallographic species, the size of the primary and secondary particles, their arrangement, and as a result a variation of the catalytic activity may be obtained.

The modification of the surface activity of the formation medium was realized by introduction of some substances with low surface tension. To this purpose, we used : acetone, carboxymethylcellulose (CMC), a non-ionic detergent and isopropyl alcohol.

The influence of these tensio-active substances was studied also as against the nature of the raw material used for the obtention of aluminium hydroxide, i.e. : for *series Z*, we started from aluminium nitrate solutions, for *series I* from aluminium isopropylate and for *series A*, from potassium aluminate.

The dehydration-isomerization reaction of n-butyl alcohol was studied in a dynamic reactor, at temperatures of 320° and 360° and a space velocity of 0.6 $h^{-1}$. The resulting products were analysed by gas chromatography. In our conditions, we did not observe the formation of any secondary products or iso-butene.

The results obtained are indicated in table 1.

The data obtained on the dehydration of n-butyl alcohol are compared to the thermic dehydration, achieved by us, in the same conditions as described above. From the data of table 1, it may be seen, that at space velocities, under which we worked, the maintenance time of the reagents in the range of the respective reaction temperature is not sufficient to establish the equilibrium between the resulting butenes ; the composition of the mixture is far from the composition of the equilibrium mixture of butenes. Also, in the thermic reaction we do not notice a variation of the product distribution, the rise in temperature influencing only the dehydration degree of n-butyl alcohol.

From the viewpoint of the dehydration activity the aluminas under consideration can be classified into : 1) aluminas with strong dehydrating activity, and 2) practically inert aluminas. Most of the studied aluminas belong to the first group.

As pertaining to the second group we can consider the aluminas from series A, namely A−1, A−34 and A−33. That means that the raw material, the potassium aluminate, may be generally considered as inadequate for the preparation of aluminas with strong dehydration activity.

---

[6] H. Knözinger and R. Köhne, *J. Catalysis*, **5**, 264 (1966).

[7] A. Nicolescu and M. Gruia, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 847 (1966).

*Table 1*

**Conversion of n-butyl alcohol by the dehydration-isomerization reaction**

| Sample | Conversion degree of the n-butanol % | | Product distribution | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1-butene | | 2-butenes | |
| | 320° | 360° | 320° | 360° | 320° | 360° |
| Composition of the mixture at equilibrium *) | — | — | 19.4 | 22.2 | 80.6 | 77.8 |
| without catalyst | 6.21 | 24.6 | 93.4 | 93.3 | 6.6 | 6.7 |
| Aluminas obtained from different raw materials | | | | | | |
| Z−20 | 98.1 | 99.4 | 78.9 | 52.9 | 21.0 | 47.1 |
| I−24 | 83.3 | 84.3 | 32.0 | 28.8 | 68.0 | 71.0 |
| A−1 | 6.2 | 30.4 | 92.8 | 81.8 | 7.1 | 18.1 |
| Influence of acetone | | | | | | |
| Z−21 | 88.2 | 91.5 | 25.6 | 23.2 | 74.4 | 76.8 |
| I−25 | 85.0 | 94.6 | 19.4 | 22.4 | 80.5 | 77.5 |
| A−32 | 77.1 | 99.8 | 91.5 | 37.5 | 8.5 | 62.5 |
| Influence of C.M.C. | | | | | | |
| Z−23 | 23.5 | 62.5 | 92.4 | 92.5 | 6.5 | 7.5 |
| I−27 | 85.5 | 90.7 | 76.3 | 48.1 | 23.7 | 51.9 |
| A−34 | 6.0 | 46.3 | 95.7 | 94.8 | 4.2 | 5.2 |
| Influence of detergent | | | | | | |
| Z−22 | 67.9 | 76.4 | 83.5 | 57.2 | 16.6 | 43.0 |
| I−26 | 87.1 | 89.6 | 30.3 | 25.9 | 69.7 | 74.1 |
| Influence of isopropylic alcohol | | | | | | |
| Z—35 | 84.5 | 93.1 | 90.4 | 72.2 | 9.6 | 28.0 |
| A−33 | 8.6 | 30.5 | 100.0 | 97.8 | 0 | 2.1 |

*) After the data from paper.[8]

In series A, the alumina A−32 for the preparation of which we used acetone, is an exception : it presents a considerable dehydration activity as against the reference alumina A−1 (from 6% to 77%).

It results that the tensio-active admixtures used during the genesis of alumina have a different influence on the dehydration activity of n-butyl alcohol depending on the raw material used for preparation.

Thus, in series Z, all admixtures diminish the dehydration activity ; the greatest decrease is achieved in case of alumina Z−23 (obtained in the presence of CMC).

In series I, the presence of the studied admixtures increases the dehydration power, but modifications take place in a narrow range.

The influence of the temperature on the dehydration degree is lower in series I and much stronger in series A.

---

[8] D. N. Andreevski and C. V. Lewanova, *Naftokhimia*, 4, 558 (1964).

Butenes resulting from the dehydration process are further isomerized, giving a mixture of butene-1 and the stereoisomere butenes-2 (*cis* and *trans*).

As we mentioned, in the thermic reaction the predominance of butene-1 is noticed ; this will indicate that in this dehydration reaction, the primary resulting product will be butene-1.

The isomerizing activity of aluminas, without admixtures, depends — firstly — on the nature of the raw material used for their preparation. The highest isomerizing activity is presented by the alumina obtained from aluminium isopropylate (I—24), and the lowest one, by the alumina obtained from potassium aluminate (A—1).

As to the isomerizing activity, the influence of the genetic admixtures may be grouped according to their nature. Thus, the aluminas prepared in the presence of acetone, show a strong isomerizing power, reaching, at the same space velocity, the composition of the butenes mixture close to that of the equilibrium (the samples Z—21 and I—25).

The carboxymethylcellulose introduced into the precipitation medium of the aluminium hydroxide leads to aluminas with a very low activity, as compared to the isomerization reaction, even in case of alumina I—27, which possesses a I—24 test with a strong isomerizing activity.

Aluminas obtained in the presence of isopropyl alcohol also show a very low isomerizing activity.

It has been also generally established that aluminas inactive in the dehydration reaction, do not favour even the isomerizing reaction of the double bond. Genetic admixtures may be grouped with respect to the activity of the aluminas obtained in their presence, as follows : admixtures which intensify the isomerization reaction (acetone) and admixtures which hamper it (CMC and isopropyl alcohol). The non-ionic detergent modifies the activity of aluminas to a very small extent for both reactions — dehydration and isomerization.

The stereoisomerization activity of the studied aluminas is given in table 2.

A first remark is that all isomerizing aluminas show also a stereoisomerization activity. In their presence, the equilibrium value is practically obtained, and the excess of *cis*-butene-2 is very low (see aluminas I—24, Z—21, I—25, I—26), and the *cis*/*trans* ratio is close to that of the equilibrium mixture. We did not observe a case in which the *trans*-butene-2 should be obtained in an amount greater than that of the equilibrium composition, in spite of the fact that *trans*-2-butene is thermodynamically the most stable compound. This fact enables us to assume that the transformation of n-butyl alcohol, on the studied aluminas, takes place according to the following scheme :

n-butyl alcohol → 1-butene → *cis*-2-butene → *trans*-2-butene.

From the study performed by us the following ensues :

1. — for the dehydration reaction, the raw material from which alumina is prepared, has a decisive influence ;
2. — the admixtures which modify the surface activity of the precipitation medium of aluminium hydroxide, together with the modification of the physical properties of the latter, influence also the catalytic activity, especially for the isomerization reaction of the formed 1-butene.

*Table 2*

**Influence of the genetic mixtures, used in the preparation of alumina, on the stereoisomerization of butenes formed in the dehydration reaction of n-butanol**

| Sample | *cis*-2-butene | | *trans*-2-butene | | ratio *cis/trans* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 320° | 360° | 320° | 360° | 320° | 360° |
| at equilibrium [8] | 33.1 | 32.8 | 47.5 | 45.0 | 0.70 | 0.73 |
| without catalyst | 3.9 | 4.0 | 2.7 | 2.7 | 1.44 | 1.48 |
| Aluminas obtained from different raw materials | | | | | | |
| Z–20 | 8.9 | 23.3 | 12.1 | 23.8 | 0.73 | 0.98 |
| I–24 | 30.3 | 29.5 | 37.7 | 41.5 | 0.80 | 0.71 |
| A–1 | 4.2 | 8.1 | 2.9 | 10.0 | 1.45 | 0.81 |
| Influence of acetone | | | | | | |
| Z–21 | 30.8 | 31.8 | 43.6 | 45.0 | 0.71 | 0.71 |
| I–25 | 33.0 | 32.5 | 47.5 | 45.0 | 0.70 | 0.72 |
| A–32 | 5.3 | 30.6 | 3.2 | 31.9 | 1.65 | 0.96 |
| Influence of C.M.C. | | | | | | |
| Z–23 | 2.7 | 3.7 | 3.8 | 3.8 | 0.71 | 0.97 |
| I–27 | 13.0 | 24.9 | 10.7 | 27.0 | 1.21 | 0.92 |
| A–34 | 2.7 | 2.7 | 1.5 | 2.5 | 1.80 | 1.04 |
| Influence of detergent | | | | | | |
| Z–22 | 11.5 | 24.6 | 5.6 | 18.2 | 2.05 | 1.35 |
| I–26 | 30.6 | 31.2 | 39.1 | 72.9 | 0.78 | 0.75 |
| Influence of isopropylic alcohol | | | | | | |
| Z–35 | 6.7 | 18.6 | 2.9 | 9.2 | 2.31 | 2.02 |
| A–33 | 0 | 1.3 | 0 | 0.8 | — | 1.62 |

In conclusion, aluminas may be obtained with various catalytic activities, modifying the genesis conditions, by using some admixtures which determine the appearance of some characteristic catalytic centers. During the conversion of the hydroxides into aluminium oxide, these admixtures are removed, due to the thermal treatment. Thus, the possibility is given to direct the preparation of aluminas with preestablished catalytic properties.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1301–1305 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1307–1312 (1968)

# NET RETENTION VOLUME IN HIGH PRESSURE GAS CHROMATOGRAPHY

S. TRESTIANU

University of Bucharest, Department of Physical Chemistry, Bucharest, Bd. Republicii, 13

*Received February 15, 1968*

Using the relations derived by Giddings and coworkers, the approximate expression of the net retention volume in high pressure gas chromatography is calculated. It is shown that relations thus obtained generalize the other ones used by previous workers.

## INTRODUCTION

The increase in the carrier gas pressure in the chromatographic column is advantageous due to : a) An increase in the solutes volatility as a result of the interactions between them and the carrier gas, and b) An increase in the chromatographic column efficiency by lengthening it and by utilizing a corresponding pressure drop.[1,2]

High pressure gas chromatography was used both for analytical purposes[3] and for nonanalytical ones : in phase equilibrium studies[4–12] and for the evaluation of the second interaction virial coefficient of the solute-carrier gas mixture.[13–20]

---

[1] J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **1**, 73 (1966).

[2] M. N. Myers and J. C. Giddings, *Analyt. Chem.*, **37**, 1453 (1965).

[3] E. Klesper, A. Corwin and D. Turner, *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1963).

[4] E. I. Stalkup, Ph. D. thesis, Rice Univ. Houston, Texas, 1961.

[5] E. I. Stalkup and H. A. Deans, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **9**, 118 (1963).

[6] F. I. Stalkup and R. Kobayashi, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **9**, 121 (1963).

[7] K. T. Koonce, Ph. D. thesis, Rice Univ. Houston, Texas, 1963.

[8] K. T. Koonce and R. Kobayashi, *J. Chem. and Eng. Data*, **9**, 490 (1964), **9**, 494 (1964).

[9] H. B. Gilmer and R. Kobayashi, *Amer Inst. Chem. Engineers J.*, **10**, 797 (1964).

[10] K. T. Koonce, H. A. Deans and R. Kobayashi, *Amer. Inst. Chem. Engineers*, **11**, 259 (1965).

[11] L. D. Van Horn, Ph. D. thesis, Rice Univ. Houston, Texas, 1966.

[12] L. D. Van Horn and R. Kobayashi, *J. Chem. and Eng. Data*, **12**, 294 (1967).

[13] D. H. Desty, A. Goldup, G. R. Luckhurst and W. T. Swanton in "Gas Chromatography", M. Van Swaay, editor, Butterworth, London 1962, p. 7.

[14] A. Goldup, G. R. Luckhurst and W. T. Swanton, *Nature*, **193**, 33 (1962).

[15] D. C. Locke and W. W. Brandt, in "Gas Chromatography", L. Fowler, editor, Academic Press, New York, 1963.

[16] D. H. Everett, *Trans. Faraday. Soc.*, **61**, 163 (1965).

[17] A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor and G. L. Young, *Proc. Roy. Soc.*, **A 295**, 259 (1966); **A 295**, 271 (1966).

[18] T. Sie, von W. Beersum and G. W. A. Rijinders, *Sep. Sci.*, **1**, 549 (1966).

[19] P. D. Schettler, M. Eikelberger and J. C. Giddings, *Analyt. Chem.*, **39**, 146 (1967).

[20] M. L. Windsor, C. L. Young, *J. Chromatog.*, **27**, 355 (1967).

Even at the usual pressure used in gas chromatography, to consider the gas phase as an ideal mixture of perfect gases is only a firsta pproximation. It was shown that for accurate determinations of the activity coefficients by chromatography it is necessary to take into account the gas phase nonideality. [21–26]

In the case of high pressure gas chromatography the gas phase must be considered as a nonideal mixture of real gases. The theoretical approach of the chromatographic process must be modified in order to take into account the dependence on pressure of : 1) the practical distribution coefficient $K$[13, 16–19] 2) the pressure—carrier gas velocity product (p.u) [16, 17, 19, 21] and 3) the carrier gas viscosity.[17, 19] Expressing the non-idealities by development of $K$, (p. u) and $\eta$ into a power series according to pressure and maintaining only the first order terms we may write :

$$K = K_{\text{id}}\,(1 + c_1^* p) \tag{1}$$

$$(p.u) = (p.u)_{\text{id}}\,(1 + a_1 p) \tag{2}$$

$$\eta = \eta_{\text{id}}\,(1 + b_1 p) \tag{3}$$

subscript "id" refers to the zero pressure values and the coefficients $a_1$, $b_1$ and $c_1^*$ are derived from the relations :

$$a_1 = B_{22}/\mathcal{R}\,T \tag{4}$$

$$b_1 = C.B_{22}/\mathcal{R}\,T \tag{5}$$

$$c_1^* = (2B_{12} - v_1^{\infty})/\mathcal{R}\,T \tag{6}$$

where : $B_{22}$ — second virial coefficient of the carrier gas ; $B_{12}$ — second interaction virial coefficient of the solute—carrier gas mixture ; $v_1^{\infty}$ molar partial volume of the solute at infinte dilution in stationary phase, $\mathcal{R}$ gas constant, $T$ absolute temperature and $C$ numerical constant.

The theoretical approach of the elution process in high pressure gas chromatography [13, 16–20, 27] led to various expressions of the time averaged net retention volume, $\overline{V}_N$. In all cases the practical calculation of $\overline{V}_N$ is obtained from the relation :

$$\overline{V}_N = j.D_0(t_R - t_a)\,.\,T_c/T_0 \tag{7}$$

(where $D_0$ — outlet flow rate of the carrier gas, $t_R$ — retention time of the solute, $t_a$ — retention time of a completely unabsorbed gas, $T_c$ — column absolute temperature, $T_0$ — outlet temperature) but the expressions of the

---

[21] E. R. Adlard, M. A. Khan and B. T. Whitham, in "Gas Chromatography" R. P. W. Scott, editor, Butterworth, London, 1960, p. 251.

[22] D. H. Everett and C. T. H. Stoddart, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 746 (1961).

[23] E. R. Adlard, M. A, Khan nd B. T. Witham, in "Gas Chromatography" M.vanSwaay, editor, Butterworth, London, 1962, p. 84.

[24] G. F. Freeguars and R. Stock, in "Gas Chromatography" M. van Swaay, editor, Butterworth, London, p. 102.

[25] D. E. Martire and L. Z. Pollara in "Advances in Chromatography", vol. 1, J. C. Giddings and R. A. Keller, editors, Marcell Dekker, Inc., New York, 1965, p. 335.

[26] A. J. B. Cruickshank, D. H. Everett and M. T. Westaway, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 235 (1965).

[27] D. E. Martire and D. C. Locke, *Analyt. Chem.*, **37**, 144 (1965).

correction factor $j$ are different in accordance with the consideration of the non-ideality of the carrier gas. The expressions of the net retention volume $\overline{V}_N$ and of the $j$ factors found by different authors have been listed in tables 1 and 2. It was pointed out that the results were obtained neglecting or not the dependence of $K$, $(p.u)$ and $\eta$ on pressure. To facilitate comparison the listed expressions have been brought to the same approximation order. It will be shown that the expressions for $\overline{V}_N$ and $j$ calculated on the basis of Giddings' relations [19] generalize the others.

*Table 1*

| | $K$ | $(p.u)$ | $\eta$ | Expression of the net retention volume $V_N$ | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|
| Desty and cowork. | + | – | – | $\ln V_N = \ln(V_N)_{id} + c_1^* p_0 J_2^3$ | 13 |
| Everett | + | – | – | $V_N = (V_N)_{id}\ 1 + c_1^* p_0 J_3^4$ | 16 |
| Cruickshank | + | + | – | $\ln V_N = \ln(V_N)_{id} + c_1^* p_0 J_3^4$ | 17. |
| This work *) | + | + | + | $\ln V_N = \ln(V_N)_{id} + c_1^* p_0 J_2^3\ 1 - p_0(a_1 + b_1)\ (J_3^4 - J_2^3)$ | |
| | | | | $\ln V_N = \ln(V_N)_{id} + c_1^* p_0 J_3^4\ 1 - p_0(2a_1 + b_1)\ (J_4^5 - J_3^4)$ | |

*) The relation was calculated on the basis of the equations reported in[19]

*Table 2*

| | $(p.u)$ | $\eta$ | Expression of the $j$ factor | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| Desty and cowork. | – | – | $j = J_3^2$ | 13 |
| Everett | – | – | $j = J_3^2$ | 16 |
| Martire and Locke | + | – | $j \simeq J_3^2[1 + a_1 p_0(J_3^4 - J_2^3)]$*) | 27 |
| Cruickshank and cowork. | + | – | $j \simeq J_3^2[1 + a_1 p_0(2J_3^4 - J_2^3 - 1)]$*) | 17 |
| Giddings and cowork. | + | + | $j \simeq J_3^2[1 + a_1 p_0(2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 p_0(J_3^4 - J_2^3)]$*) | 19 |

*) Some of the expressions listed here are the modified forms of the original works in order to ensure an easier comparison among the different results. The processing of the data was made keeping the first orders terms only (one uses the sign $\simeq$).

Theoretical approaches of frontal analysis and gas-solid chromatography in the case of high pressure, have been also reported by Luckhurst[28] and Locke [29] respectively.

---

[28] G. R. Luckhurst, *J. Chromatog.*, **16**, 543 (1964).

[29] D. C. Locke, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3768 (1965).

## CALCULATION OF NET RETENTION VOLUME

The calculation of the net retention volume is carried out on the basis of the expressions derived by Giddings and coworkers for average values (time averaged values are marked by a bar above the letter and distance averaged ones by two bars), and using one of the integration methods suggested in.[19] The expressions are calculated in the first approximation.

The retention times $t_R$ and $t_a$ are expressed by

$$t_R = L/\overline{(R.u)} \tag{8}$$

$$t_a = L/\overline{u} \tag{9}$$

where $L$ — column length and $R$ — retention ratio of the solute given by :

$$R = V_G/(V_G + KV_L) = 1/1 + k \tag{10}$$

where $V_G$ and $V_L$ are gas free volumes and the stationary phase volume of the column, respectively, $k = KV_L/V_G$ — the capacity factor.

The corrected retention time corresponding to the retention volume $V_N$, will be :

$$t_R - t_a = L\left[\frac{1}{\overline{(Ru)}} - \frac{1}{\overline{u}}\right] \tag{11}$$

Giddings has shown that the average velocity of the solute migration $\overline{(Ru)}$ and the average velocity of the carrier gas, $\overline{u}$, can be related to the corresponding outlet values $(Ru)_0$ and $u_0$ respectively, in the following way :

$$\overline{u} = j.u_0 \tag{12}$$

$$\overline{(Ru)} \cong (Ru)_0 \,.\, j.(1 + c_1p_0) \;/\; (1 + c_1p) \tag{13}$$

where $p_0$ is outlet pressure of the carrier gas and $c_1$ is the first order coefficient from the development of $^1/_R$ into a power series according to pressure

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{(R)_{\mathrm{id}}} \cdot (1 + c_1p) \tag{14}$$

expressed in terms of $c_1^*$ by : $c_1 = c_1^*\, k_{\mathrm{id}}/(1 + k_{\mathrm{id}})$. Using the fact that $(Ru)_0 = (R)_{\mathrm{id}}\, u_0/(1+c_1p_0)$, equation (13) turns into :

$$\overline{(Ru)} \cong j\, u_0\, (R)_{\mathrm{id}}/\, (1 + c_1\overline{p}) \tag{15}$$

and correspondingly, the corrected relation time is :

$$t_R - t_a \cong \frac{1}{j \cdot u_0}\left[\frac{1+c_1\overline{p}}{(R)_{\mathrm{id}}} - 1\right] = \frac{L}{j \cdot \overline{u}_0} \cdot \frac{K_{\mathrm{id}}V_L}{V_G}(1+c_1^*\overline{p}) \tag{16}$$

Mentioning that $u_0V_G/L = D_0$ and $(V_N)_{\mathrm{id}} = K_{\mathrm{id}} \cdot V_L$, the expression of the net retention volume becomes :

$$\overline{V}_N = j \cdot D_0(t_R - t_a) \cong (V_N)_{\mathrm{id}}(1 + c_1^*\, \overline{p}) \tag{17}$$

To find the explicit expression for $\overline{V}_N$ it is necessary to calculate the average pression $\overline{p}$ and the $j$ factor. Starting from the definition relations [19]

$$\overline{p} = \int_0^{t_a} p \cdot \mathrm{d}t \Bigg/ \int_0^{t_a} \mathrm{d}t = \int_{p_0}^{p_i} \frac{p^3 \cdot \mathrm{d}p}{(pu)^2 \eta} \Bigg/ \int_{p_0}^{p_i} \frac{p^2 \cdot \mathrm{d}p}{(pu)^2 \eta} \tag{18}$$

$$j = \frac{\overline{u}}{u_0} = \frac{p_0}{(1+a_1 p_0)} \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{p \cdot \mathrm{d}p}{(p \cdot u)^2 \eta} \Bigg/ \int_{p_0}^{p_i} \frac{p^2 \cdot \mathrm{d}p}{(p \cdot u)^2 \eta} \tag{19}$$

and using one of the integration methods suggested by Giddings and coworkers, one obtains :

$$\overline{p} \simeq p_0 \cdot J_3^4 [1 - p_0(2a_1 + b_1)(J_4^5 - J_3^4)] \tag{20}$$

$$j \simeq J_3^2 [1 + p_0 \cdot a_1 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + p_0 b_1 (J_3^4 - J_2^3)] \tag{21}$$

where

$$J_m^n = m(P^n - 1) / n(P^m - 1), \text{ and } P = p_i/p_0$$

($p_i$ is the carrier gas inlet pressure).

The resulting expression for the net retention volume is :

$$\overline{V}_N \simeq (V_N)_{\mathrm{id}} \{1 + c_1^* p_0 J_3^4 [1 - p_0(2a_1 + b_1)(J_4^5 - J_3^4)]\} \tag{22}$$

or in the logarithmic variant :

$$\ln \overline{V}_N \simeq \ln (V_N)_{\mathrm{id}} + c_1^* p_0 J_3^4 [1 - p_0(2a_1 + b_1)(J_4^5 - J_3^4)] \tag{23}$$

The calculated and listed (see tables 1 and 2) expression for $\overline{V}_N$ and $j$ makes evident the following :

1. Neglecting the variation of the carrier gas, viscosity with pressure ($b_1 = 0$) the expression for $j$ given by eqution (21) turns into Cruickshank's formula (Martire's and Loke's expression [27] is less accurate). If the nonconformity to ideality of the carrier gas is completely neglected, ($a_1 = 0$, $b_1 = 0$) $j$ becomes equal to $J_3^2$, James' and Martin's factor, found for ideal carrier gases.

2. In the case of an ideal carrier gas, the net retention volume given by equation (22) turns into Everett's expression for $\overline{V}_N$[16] and, relation (23) into Cruickshank's expression.[17]

3. For $P \gg 1$ Giddings and coworkers[19] noticed that the ratio $\overline{p}/\overline{\overline{p}} \simeq 9/8$ therefore close to 1 ($\overline{\overline{p}}$ is average column pressure per column length). Introducing $\overline{p} \simeq \overline{\overline{p}}$ into equation (17) and calculating $\overline{\overline{p}}$ from the relation :

$$\overline{\overline{p}} = \int_0^L p \cdot \mathrm{d}l \Bigg/ \int_0^L \mathrm{d}l = \int_{p_0}^{p_i} \frac{p^2 \mathrm{d}p}{(p \cdot u) \cdot \eta} \Bigg/ \int_{p_0}^{p_i} \frac{p \cdot \mathrm{d}p}{(pu)\eta} \tag{24}$$

which leads to :

$$\overline{\overline{p}} = p_0 J_2^3 [1 - p_0(a_1 + b_1)(J_3^4 - J_2^3)] \tag{25}$$

for the net retention volume we get:

$$\overline{\overline{V}}_N = (V_N)_{\mathrm{id}}\{1 + c_1^* p_0 J_2^3 [1 - p_0(a_1+b_1)(J_3^4 - J_2^3)] \qquad (26)$$

or in the logarithmic form:

$$\ln \overline{\overline{V}}_N = \ln(V_N)_{\mathrm{id}} + c_1^* p_0 J_2^3 [1 - p_0(a_1+b_1)(J_3^4 - J_2^3) \qquad (27)$$

For the case of the ideal carrier gas, eq. (27) leads to the net retention volume found by Desty and coworkers.[13] Than it follows that the expressions for $V_N$ and $j$ calculated on the basis of Giddings' relations generalize the other ones used.

## CONCLUSIONS

It was shown that the expressions for the net retention, volune and the $j$ factor, calculated on the basis of Giddings' relations[19] generalize the formulae for $\overline{V}_N$ and $j$ given by other authors.

*Acknowledgements.* Thanks are expressed to Professor I. G. Murgulescu for suggestions and continuous interest in this work; we also wish to thank Professor R. K. Kobayashi for sending a Ph. D. thesis as well as Professors J. C. Giddings, H. Everett, Dr. A.J.B. Cruickshank and Dr. T. Sie for many valuable papers.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1313–1319 (1968)

# SALIZYLALDOXIM ALS REAGENS ZUR SPEKTROPHOTOMETRISCHEN Mo(6+)-BESTIMMUNG

RALUCA RIPAN, Z. SZÉKELY und GABRIELA KISS-IMREH

Vom Chemischen Institut der Akademie, Zweigstelle Cluj, str. Donath, 59–65

*Eingegangen am 12. Februar 1968*

Es wurde eine spektrophotometrische Methode für die Mo(6+)-Bestimmung ausgearbeitet, die auf der gelben Farbe der Mo(6+)-Verbindung mit Salizylaldoxim in saurem Medium fußt; der optimale pH-Wert liegt bei 3,20–3,70. Es wird eine Pufferlösung benützt, hergestellt aus 0,8 M HCOOH-Lösung und 0,4 M NaOH-Lösung für pH = 3,40. Das Beersche Gesetz ist in einem großen Konzentrationsbereich (1–100γ/ml) gültig. Es ist ratsam, bei λ = 380 nm zu arbeiten bei einer Salizylaldoximlösung als Vergleichslösung, wobei die Empfindlichkeit der Methode nach Sandell 0,09γ/cm$^2$ ist oder gegenüber Wasser bei λ=400 nm, wobei die Empfindlichkeit kleiner ist und zwar 0,14γ/cm$^2$.

Bekanntlich bildet Mo(6+) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung gelbe oder orangefarbene Komplexe mit verschiedenen organischen Verbindungen mit orthoständigen Hydroxylgruppen.[1-3]

Eine derartige Verbindung, die mit einer Reihe von Elementen farbige Reaktionsprodukte ergibt, ist das Salizylaldoxim. Almássy erwähnt in einer Arbeit über die Reaktionen des Salizylaldoxims, daß es auch mit Mo(6+) in wäßrigen Lösungen eine gelbe Verbindung bildet.[4]

Im Rahmen eines eingehenden Studiums über dieses System wurden mit Hilfe der durch Reaktion des Mo(6+) mit Salizylaldoxim gebildeten Komplexe die verschiedenen Formen der Isopolymolybdänsäuren sowie deren Gleichgewichte studiert. Aufgrund dieser Studien wurde auch eine Methode zur spektrophotometrischen Mo(6+)-Bestimmung mit Salizylaldoxim ausgearbeitet, die in dieser Arbeit dargelegt wird.

## EXPERIMENTELLES

### *Lösungen und Apparate*

— *$Na_2MoO_4$ Standardlösung 0,1 M*, dargestellt aus $Na_2MoO_4$ *p.a.* Chemapol. Der Titer dieser Lösung wurde gravimetrisch mit 8-Oxychinolein bestimmt.

— *Salizylaldoxim Lösung*, immer frisch vorbereitet, mit einem Gehalt von 40% Alkohol im Falle einer 0,2 M Lösung.

---

[1] A. I. Busev, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 578 (1961); **19**, 102, (1964).

[2] A. I. Busev, *Zhur. obshchei Khim.*, **35**, 2030 (1965).

[3] A. Buchwald. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **15**, 133 (1960); *Talanta*, **9**, 631 (1962).

[4] Gy. Almássy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hund.*, **15**, 225 (1958).

— *Pufferlösung für pH = 3,40,* dargestellt aus einer 0,8 M HCOOH-Lösung und einer 0,4 M NaOH-Lösung in einem entsprechenden Verhältnis. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Messer Firma Clamann mit Glaselektrode bestimmt.

— *Die spektrophotometrischen Messungen* wurden mit einem registrierenden und auf 20° ± 0,10°C thermostatierten Beckmannspektrophotometer DK-2A sowie mit einem Zeiss VSU-1 ausgeführt.

## OPTISCHES STUDIUM DES SYSTEMS Mo(6+)—SALIZYLALDOXIM

Die Extinktionsmessungen der Lösungen wurden zwischen λ = 250 — 540 nm im Bereiche pH = 1—10 ausgeführt. Der Säuregrad der Lösungen bei den Probebestimmungen wurde mit HCl- und NaOH-Lösungen eingestellt. Nachdem der optimale pH-Bereich bestimmt wurde, wurde für die eigentliche Mo(6+)-Bestimmung eine Pufferlösung aus 0,8 M HCOOH-Lösung und 0,4 M NaOH-Lösung im entsprechenden Verhältnis benützt.

Um den Existenzbereich (pH, Wellenlänge, Konzentrationsgrenzen) der gebildeten Komplexe im System Mo(6+)—Salizylaldoxim sowie die optimalen Arbeitsbedingungen für die spektrophotometrische Mo(6+)-Bestimmung zu erhalten, wurden zuerst die Extinktionskurven der Komponenten sowie der Mischungen in einem weiten Bereich der pH-Werte, Wellenlänge und Konzentration aufgenommen.

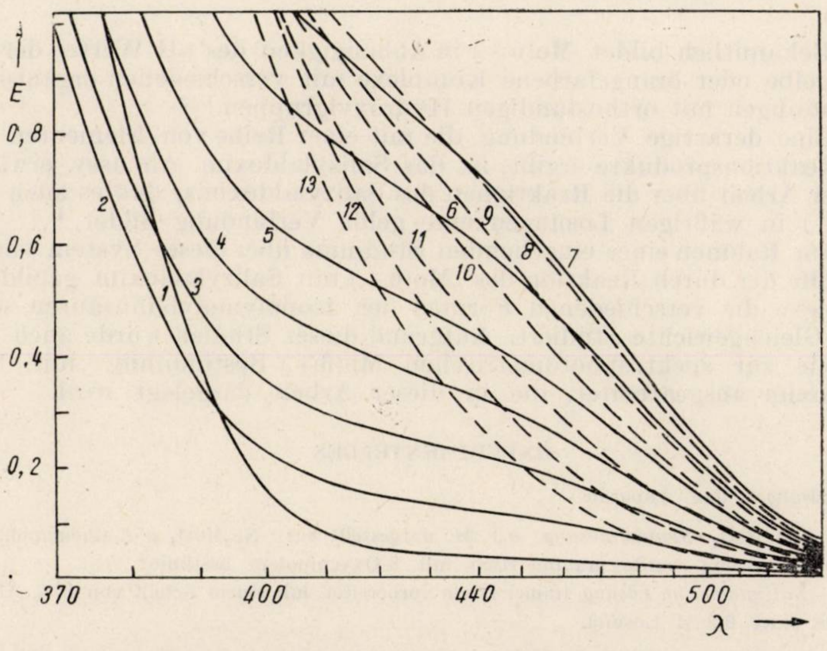


Abb. 1. — Absorptionskurven der Mo(6 +) — Salizylaldoximlösungen bei verschiedenen pH-Werten gemessen gegenüber Wasser, 1 cm-Küvette ($Konz_{Mo}$ = = $1{,}6.10^{-3}$ M; $Konz_{SA} = 6.10^{-2}$ M).

*1*, pH = 7,12; *2*, pH = 6,75; *3*, pH = 6,52; *4*, pH = 6,37; *5*, pH = 6,17; *6*, pH = 5,90; *7*, pH = 5,53; *8*, pH = 4,94; *9*, pH = 4,64; *10*, pH = 4,38; *11*, pH= 4,04; *12*, pH = 3,55; *13*, pH = 1,55.

Die Extinktionskurven der Mischungen wurden nach 30 Minuten gemessen, weil nachher die Extinktionswerte nicht mehr zeitabhängig sind. Abb. 1 ist eine der derart erhaltenen Kurven für die Mischungen.

Um die optimale Wellenlänge bei Benützung des farbigen Komplexes für die Mo(6+)-Bestimmung auszuwählen, werden die Extinktionskurven der Komponenten in Abb. 2 dargestellt.

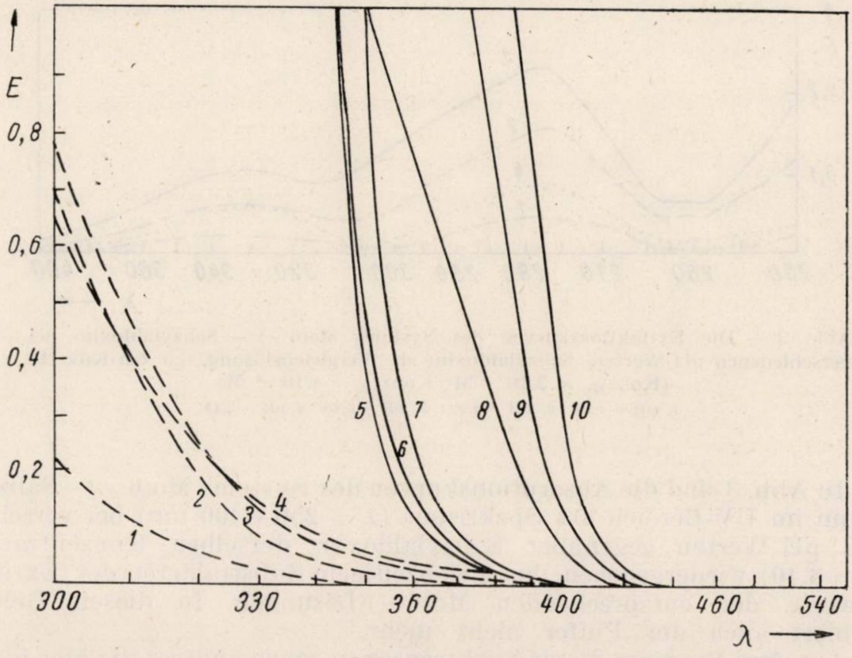


Abb. 2 — Absorptionskurven des $Na_2MoO_4$ ($\text{Konz}_{Mo} = 1{,}6.10^{-3}$ M; *1—4*) und des Salizylaldoxims ($\text{Konz}_{SA} = 6.10^{-2}$ M; *5—10*), gemessen gegenüber Wasser bei verschiedenen pH-Werten, 1 cm-Küvette.

*1*, pH = 4,70; *2*, pH = 4,16; *3*, pH = 2,73; *4*, pH = 2,20; *5*, pH = 4,73; *6*, pH = 3,47; *7*, pH = 2,93; *8*, pH = 6,70; *9*, pH = 7,20; *10*, pH = 7,60.

Aus der Form dieser Kurven kann man klar zwei Kurventypen unterscheiden, die auf zwei verschiedene Komplextypen im System hinweisen, was auch mit freiem Auge festgestellt werden kann. Einer ist orangefarben (I) und durch platte Extinktionskurven im alkalischen Bereich charakterisiert (pH $> 5$), der andere ist gelb (II) im sauren Bereich (pH $< 5$) und besitzt sehr steile Absorptionskurven.

Was die optischen Eigenschaften der Komponenten bei Konzentrationen betrifft, die denen der Arbeitsbedingungen nach Abb. 1. entsprechen, geht hervor, daß nach $\lambda = 420$ nm weder Salizylaldoxim noch Mo(6+) bei irgendeinem pH-Wert mehr absorbieren.

So beginnt nach 420 nm die Eigenextinktion der Komplexe. Um den der Mo(6+)-Bestimmung entsprechenden pH-Wert = 3,40 absorbieren schon von 400 nm an die Komponenten nicht mehr und bei 380 nm hat nur noch das Salizylaldoxim eine sehr schwache Absorption.

Im UV-Bereiche des Spektrums absorbieren beide Komponenten. Die Absorptionskurven des Salizylaldoxims haben dieselbe Form zwischen pH = 3—5, aber die des Mo(6+) verändern sich als Funktion des pH-Wertes durch die Bildung verschiedener Isopolyverbindungen.

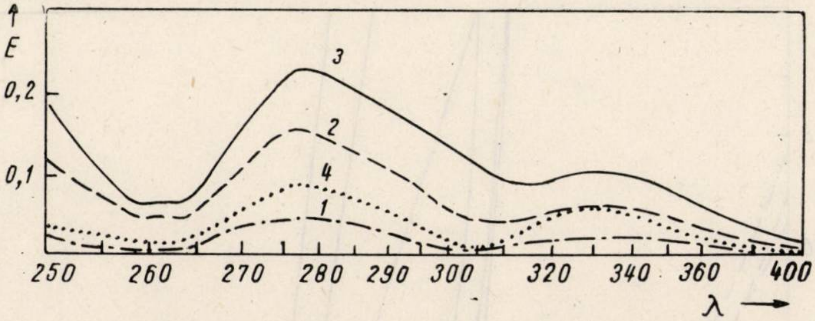


Abb. 3. — Die Extinktionskurven des Systems Mo(6+) — Salizylaldoxim bei verschiedenen pH-Werten, Salizylaldoxim als Vergleichslösung, 0,5 cm-Küvette ($\mathrm{Konz}_{\mathrm{Mo}} = 2.10^{-4}$ M; $\mathrm{Konz}_{\mathrm{SA}} = 4.10^{-4}$ M).

*1*, pH = 4,85; *2*, pH = 4,32; *3*, pH = 3,70; *4*, pH = 2,45.

In Abb. 3 sind die Absorptionskurven des Systems Mo(6+)—Salizylaldoxim im UV-Bereich des Spektrums (λ = 250—400 nm) bei verschiedenen pH-Werten gegenüber Salizylaldoxim derselben Konzentration (pH = 3,40) wiedergegeben, bei gleichzeitigem Substrahieren der Extinktionswerte der entsprechenden Mo(6+)-Lösungen. In diesem Gebiet absorbiert auch der Puffer nicht mehr.

Aus dem Studium dieser Spektrenserien sowie anderer die hier nicht wiedergegeben sind, wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß für die spektrophotometrische Mo(6+)-Bestimmung die Komplexverbindung (II) besser geeignet ist, weil die als Puffer benützten Anionen ($CH_3COO^-$, $HCOO^-$) keinen nennenswerten Einfluß auf diese Komplexverbindung haben und gleichzeitig der Molextinktionskoeffizient viel größer ist als im Falle des Komplexes (I). Die geeignetste Wellenlänge, im Falle des Wassers als Vergleichslösung bei einem 40fachen Überschuß an Salizylaldoxim gegenüber den entsprechenden 100 γ Mo(6+)/1 ml, ist λ=400 nm. Wenn man als Vergleichslösung Salizylaldoximlösung benützt, kann man bei λ = 380 nm arbeiten, wo die Empfindlichkeit größer ist.

## EINFLUSS DES pH-WERTES AUF DIE FARBENINTENSITÄT

Im allgemeinen hängt die Absorptionsintenität der Mo(6+)-Komplexverbindungen mit organischen Reagenzien die Hydroxylgruppen haben, stark von dem pH-Wert der Lösung ab.

Im Einklang mit den spektrophotometrischen Daten und den gewählten Wellenlängen wurde der Einfluß des pH-Wertes von 350 nm an studiert (Abb. 4).

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, bildet sich schon bei pH $\cong$ 1 eine farbige Verbindung (was bei den Phenolkomplexen des Mo(6+) im allgemeinen der Fall ist). Mit der Zunahme des pH-Wertes wächst auch die Farbintensität und erreicht ein Maximum im Intervall 3,20–3,70. Danach beginnt bis zu pH $\cong$ 7 die Extinktion zu fallen. In basischeren Lösungen bildet sich keine Komplexverbindung mehr. Die Extinktion erreicht 30 Minuten nach der Probenherstellung einen konstanten Wert.

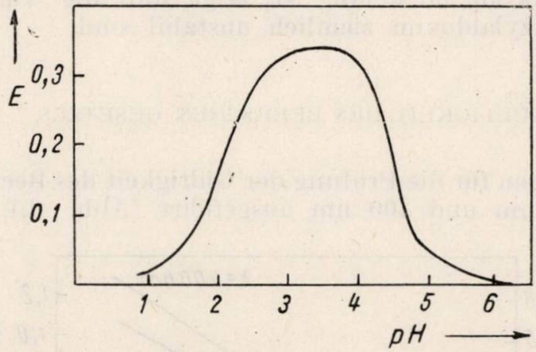


Abb. 4. – Einfluß des pH-Wertes auf die Absorption des Systems Mo(6+) – Salizylaldoxim ($Konz_{Mo}$ = $= 8\cdot10^{-4}$ M; $Konz_{SA} = 1{,}2\cdot10^{-3}$M), $\lambda$ = 400 nm, 1 cm-Küvette.

## EINFLUSS DES REAGENSÜBERSCHUSSES

Um den nötigen Reagensüberschuß im Bereich 1–100 $\gamma$ Mo(6+)1/ml zu bestimmen und um Schlüsse über die Stabilität des in diesem System gebildeten Komplexes zu ziehen, wurde die Methode der Molverhältnisse benützt und zwar wurde die Konzentration des Mo(6+) konstant ($6.10^{-3}$ M) gehalten, während die des Reagens ($Konz_{SA} = 0-0{,}1$ M) variiert wurde (Abb. 5).

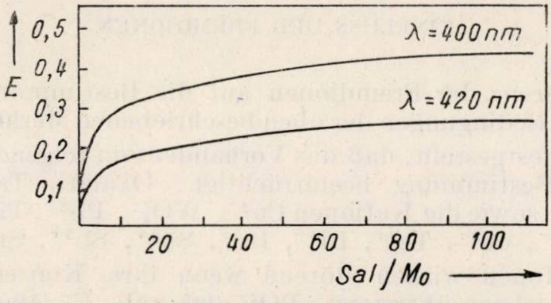


Abb. 5. – Extinktionsveränderung als Funktion der Molverhältnisse des Reagens, 1 cm-Küvette.

Wie aus den Daten der in Abb. 5 wiedergegebenen Messungen hervorgeht, erreicht die Extinktion den Maximumwert bei einem Überschuß im Verhältnis Mo : Salizylaldoxim = 1 : 100. Eine weitere Steigerung hat auf die Extinktionsintensität keinen nennenswerten Einfluß mehr.

Dieser ziemlich hohe Reagensüberschuß der für die Erhaltung einer maximalen Extinktion notwendig ist, zeigt, daß die Verbindungen des Mo(6+) mit Salizylaldoxim ziemlich unstabil sind.

## GÜLTIGKEIT DES BEERSCHEN GESETZES

Die Messungen für die Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurden bei 380 nm und 400 nm ausgeführt (Abb. 6.).

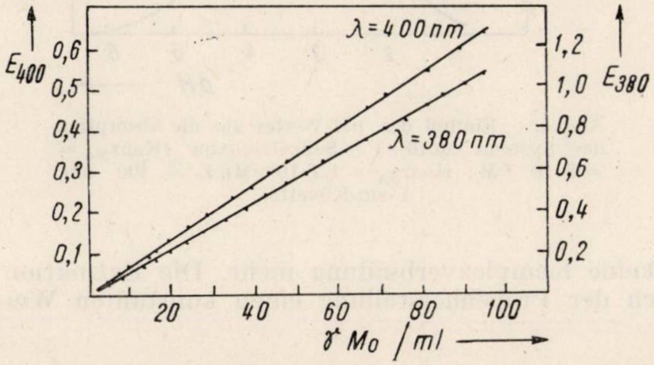


Abb. 6. — Eichkurve.

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß das Beersche Gesetz für einen weiten Konzentrationsbereich von 1—100 γMo(6+)/1 ml gültig ist. Die Empfindlichkeit der Methode nach Sandell ist 0,14 γ /cm$^2$ bei 400 nm und 0,09 γ/cm$^2$ bei 380 nm.

## EINFLUSS DER FREMDIONEN

Die Interferenz der Fremdionen auf die Bestimmung von Mo(6+) wurde unter den Bedingungen der oben beschriebenen Methode untersucht.

Es wurde festgestellt, daß das Vorhandensein folgender Ionen schon in Spuren die Bestimmung beeinträchtigt: Oxalat-, Tartrat-, Citrat-, EDTA-anionen; sowie die Kationen $Cu^{2+}$, $WO_4^{2-}$, $Pb^{2+}$, $Ti^{4+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $V^{5+}$, $CrO_4^{2-}$, $Ce^{3+}$, $Te^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Bi^{5+}$, $Sb^{3+}$, $Sb^{5+}$, $Sn^{2+}$, $Sn^{4+}$, $Se^{2+}$.

Folgende Ionen wirken störend wenn ihre Konzentration die in Klammern angegebene übersteigt: $PO_4^{3-}$ (90γ/ml), $F^-$ (16γ/ml), $BO_3^-$ (110 γ/ml) Anionen; $Ba^{2+}$ (107γ/ml), $Ni^{2+}$ (20 γ/ml), $Cd^{2+}$ (30 γ/ml), $Ag^+$ (9 γ/ml), $Hg^{2+}$ (50 γ/ml), $Mn^{2+}$ (40 γ/ml), $UO_2^{2+}$ (230 γ/ml), $Th^{4+}$ (90 γ/ml), $Co^{2+}$ (30 γ/ml) Kationen.

Die Ionen $CH_3COO^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ bzw. $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ stören nicht auch wenn ihre Konzentration hundertmal größer ist als die des Molybdäns.

Eine Vortrennung dieser störenden Elemente ist folglich angezeigt.

## ARBEITSGANG

Eine schwach saure oder neutrale von störenden Ionen freie Mo (6+)-Lösung, wird in einen 25 ml Meßkolben gegeben, dazu fügt man 5 ml Salizylaldoximlösung 0,2 M (40% Alkohol-Zusatz), 10 ml Puffer (HCOOH 0,8 M und NaOH 0,4 M, pH = 3,40) und füllt auf. Die Extinktion wird nach 30 Minuten bei 400 nm gegenüber Wasser oder bei 380 nm gegenüber der in gleicher Weise wie die Probe hergestellten Vergleichslösung gemessen.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1321–1328 (1968)

# BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATO-CHROM(III)-IONS.VIII

## KOBALT(III)AMMINDERIVATE DER RHODANYLSÄURE

I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI und DIDINA OPRESCU

Aus den Laboratorien für Anorganische Chemie der „Babeş-Bolyai"-Universität, Cluj str. Arany János, 11 und der Universität Craiova, Calea Bucureşti, 265

*Eingegangen am 27. Januar 1968*

Es wurden 28 neue Komplexsalze durch doppelte Umsetzung aus der wässerigen-alkoholischen Lösung des Ammoniumrhodanylates $NH_4$ $[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. $H_2O$ und Hexammin-, Monoacidopentammin-bzw. Diacidotetrammin-kobalt (III)-komplexsalzes erhalten und mit diesen neuen Produkten im Vergleich mit den entsprechenden Derivaten der Reineckesäure und der $H_3[Cr(NCS)_6]$ qualitative Löslichkeitsversuche durchgeführt.

Die von Bergmann[1] entdeckte Rhodanylsäure : $H[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$ bildet eine Reihe von ammoniumsalzähnlichen Verbindungen mit organischen N-Basen, insbesondere mit den Chlorhydraten der heterocyclischen N-Basen und Alkaloiden,[2] welche auch für analytische Zwecke, für die gravimetrische oder kolorimetrische Bestimmung dieser Basen geeignet sind. Metall- oder Metallamminsalze der Rhodanylsäure sind unbekannt. Ripan und Mitarbeiter,[3-4] Várhelyi und Mitarbeiter[5] haben beobachtet, daß die Thiocyanato-chrom(III)-säuren, wie $H_3[Cr(NCS)_6]$ und $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ eine Reihe gutkristallisierender Salze mit Kobalt(III)-amminen bilden. Diese Komplexsäuren sind sehr geeignet für die Abscheidung von sehr leicht wasserlöslichen Komplexen, wie $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(en)_2CO_3]^+$, $[Co(en)_2SO_3]^+$.

Diese Kobalt(III)-amminkomplexsalze bilden sich leicht und kristallisieren in kurzer Zeit aus ihren wässerigen-alkoholischen Lösungen und deshalb werden sie nicht mit den Hydrolyseprodukten der Thiocyanatochrom(III)komplexe verunreinigt.

Die Rhodanylsäure hydratisiert sich schneller als die Reineckesäure nach den Gleichungen[6] :

$$[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]^- + H_2O \rightleftarrows [Cr(NCS)_3(H_2O)(Anilin)_2] + NCS^- (I).$$

$$[Cr(NCS)_3(H_2O)(Anilin)_2] + H_2O \rightleftarrows [Cr(NCS)_2(H_2O)_2(Anilin)_2]^+ + NCS^- (II).$$

---

[1] M. Bergmann, *J. Biol. Chem.*, **110**, 476 (1935).

[2] I. Gănescu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **12**, (1) 103 (1067).

[3] R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Rev. Roumaine chim.*, **11**, 473 (1966).

[4] R. Ripan, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Rev. Roumaine chim.*, **11**, 717 (1966).

[5] Cs. Várhelyi, G. Boda und L. Bradu, *Anal. Univ. Buc., Ser. Şt. nat.*, **14**, (1) 69 (1965).

[6] J. Zsakó, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Rev. Roumaine chim.*, im Druck.

Sogar die meisten Derivate mit Kobalt(III)amminkationen, die innerhalb 5—15 Minuten aus wässerigen-alkoholischen Lösungen ausfallen, kann man in reinem Zustande erhalten.

In dieser Arbeit haben wir 28 Rhodanylate mit Kobalt(III)amminen vom Typus der Hexamine, Monoacidopentammine und Diacidotetrammine dargestellt und charakterisiert. Die dargestellten Rhodanylate sind unlöslich in apolaren Lösungsmitteln und lösen sich leicht in einigen stark polaren organischen Lösungsmitteln.

Die obenerwähnten Rhodanylate sing beständig bis 150—200° und zersetzen sich stufenweise bei höheren Temperaturen unter Abgabe von flüchtigen organischen Produkten und Wasser, bzw. unter teilweiser Oxydation der organischen Liganden.

Die thermogravimetrischen Kurven einiger diesen Substanzen zeigen, daß ihr Pyrolysevorgang ein sehr komplizierter Prozeß ist, ohne wohldefinierten stöchiometrischen Zwischenprodukten. Das Endprodukt der Pyrolyse ist in allen Fällen ein stöchiometrisches Gemisch von 1/3 $Co_3O_4$ + 1 1/2 $Cr_2O_3$ (bei den Hexaminderivaten), 1/3 $Co_3O_4$ + $Cr_2O_3$ (bei den Monoacidopentamminderivaten) bzw. 1/3 $Co_3O_4$ + 1/2 $Cr_2O_3$ (bei den Dioacidotetramminderivaten).

## EXPERIMENTELLES

*Synthese von Ammonium-rhodanylat*[2] : 0,1 Mol entwässertes $K_3[Cr(NCS)_6]$ und 0,5—0,6 Mol Anilin werden innig vermischt und etwa 3—4 Std. auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt, wodurch die anfangs blauviolette Farbe der Masse in dunkelrot übergeht. Die breiartige Masse wird mit überschüssiger 20% iger Essigsäure behandelt. Es kristallisiert Anilin H $[Cr(NCS)_4$ $(Anilin)_2]$.

Die ausgeschiedene Masse wird abfiltriert, in 250 ml kaltem Methanol gelöst.

Die rote Lösung wird in überschüssige, konzentrierte Ammoniumchloridlösung eingegossen. Das Ammoniumrhodanylat : $NH_4[Cr(NCS)_4(Anilin)_2].H_2O$ kristallisiert in glänzenden, rotvioletten Platten.

A. *Rhodanylate der Hexammin-kobalt(III)-reihe*

1. $[Co(NH_3)_6)]$ $[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_3$. 1,3 g $[Co(NH_3)_6]Cl_3$[7](5 mMol) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 1,25 g Ammoniumrhodanilat (2,5 mMol) in 30 ml Äthanol behandelt. Nach kurzer Zeit kristallisieren dünne, rote glänzende Plättchen. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute : 0,9 g [68% d. Th).

Analyse :

$[Co(NH_3)_6][Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_3(1572,6)$

*Gef.* : Co+3Cr 13,37 ; S 24,29 ;

*Ber.* : Co + 3 Cr 13,67 ; S 24,46

2. $[Co(en)_3][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_3$. Wird aus 1,8 g $[Co(en)_3]Cl_3$[7] (5 mMol) in 150 ml Wasser und 1,25 g Ammoniumrhodanylat (2,5 mMol) in 30 ml Äthanol erhalten. Rotgelbe, dünne glänzende Tafeln. Ausbeute : 1,0 (70%d.Th).

---

[7] G. BRAUER ,,Handbuch der präparativen anorganischen Chemie'', F. Enke Verlag, Stuttgart, 1954, S. 702—710.

Analyse:

$[Co(C_2H_8N_2)_3]\,[Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2](1650{,}6)$

*Gef.*: Co + 3Cr 12,83; S 22,98;

*Ber.*: Co + 3 Cr 13,02; S 23,20

3. $[Co(NH_3)_5H_2O][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_3$. 1,7 g $[Co(NH_3)_5H_2O]_2\,(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 30 ml Äthanol behandelt. Dünne, rote Platten. Ausbeute: 1,20 g (90 %d. Th).

Analyse:

$[Co(NH_3)_5H_2O]\,[Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_3$ (1573,6)

*Gef.*: Co + 3 Cr 13,74; S 24,12;

*Ber.*: Co + 3 Cr 13,66; S 24, 44

*B. Rhodanylate der Monoacidopentammin-kobalt(III)-reihe*

4. $[Co(NH_3)_5Cl]\,[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. 1,3 g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$(5mMol) werden in 200 m 2%ige Schwefelsäure gelöst und mit 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 30 ml Äthanol behandelt. Rotviolette, große hexagonale Tafeln. Ausbeute: 0,65 g (46 % d. Th.).

Analyse:

$[Co(NH_3)_5Cl][Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2(1120{,}5)$

*Gef.*: Co + 2Cr 14,77; S 23,00;

*Ber.*: Co + 2Cr 14,54, S 22,88

5. $[Co(NH_3)_5NO_2]\,[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. Für die doppelte Umsetzung benützt man in diesem Falle 1,7 g $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ (5 mMol) in 200 ml Wasser und 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol. Rhomboedrische, rote Platten. Ausbeute 0,85 g (60 % d. Th.).

Analyse:

$[Co(NH_3)_5NO_2][Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2$ (1131,1)

*Gef.* Co + 2Cr 14,22; S 22,57;

*Ber.* Co + 2 Cr 14,41; S 22,68

6. *cis*-$[Co(en)_2Cl\ NH_3]\ [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. 1,45 g *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ (5 mMol) werden mit 10 ml konz. Ammoniaklösung behandelt und 30—40 Min. auf dem Wasserbade stehengelassen,[8] dann mit Wasser auf 150 ml aufgefüllt und 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 30 ml Äthanol zugefügt. Mikrokristalliner, dunkelroter Niederschlag. Ausbeute: 1,1 g (75 % d. Th).

Analyse:

$[Co(C_2H_8N_2)_2NH_3Cl]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2$ (1172,6)

*Gef.*: Co + 2 Cr 13,80; S 22,00;

*Ber.*: Co + 2 Cr 13,90, S 21,87

7. *cis*-$[Co(en)_2\ ClAnilin]\ [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. 1,45 g *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ werden in 15 ml Wasser gelöst und mit 0,5 ml Anilin in 5 ml Äthanol behandelt [9]. Die entstehende braune Flüssigkeit wird nach 4—5 Std .mit Wasser auf etwa 200 ml aufgefüllt und mit 1,25g

---

[8] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 1 (1912).

[9] H. Meisenheimer und E. Kiderlen, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 217 (1924).

Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol versetzt. Rotvioletter, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute : 1,0 g (64 % d. Th.).

Analyse :

$[Co(C_2H_8N_2)_2ClC_6H_5-NH_2][Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2$ (1248,8)

*Gef.* ; Co + 2 Cr 13,20 ; S 20,60 ;

*Ber.* : Co + 2 Cr 13,05 ; S 20,60

8. *cis*-$[Co(en)_2Cl$ γ-Pikolin$][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. Wird aus 1,7g $[Co(en)_2$ Cl γ-Pikolin$]$ $Cl_2$[10] in 500 ml Wasser und aus 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol erhalten. Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausbeute : 0,9 g (58 % d. Th.).

Analyse :

$[Co(C_2H_8N_2)_2Cl\ CH_3-C_5H_4N]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2$ (1248,6)

*Gef* : Co + 2 Cr 12,93 ; s 20,42 ;

*Ber.* : Co + 2 Cr 13,05 ; s 20,54

9. $[Co(en)_2Cl$*o*-Anisidin$][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$. Darstellung analog der des $[Co(en)_2$ ClAnilin$]^{2+}$-derivates.

Braunvioletter, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute : 1,1 g (68 % d. Th.).

Analyse :

$[Co(C_2H_8N_2)_2Cl\ CH_3O-C_6H_4-NH_2]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]_2$ (1278,6)

*Gef.* : Co + 2 Cr 12,80 ; S 20,32 ;

*Ber.* : Co + 2 Cr 12,74 ; S 20,05

### C. *Rhodanylate der Diacidotetrammin-kobalt* (III)-reihe

10. *trans*-$[Co(en)_2Cl_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. Wird aus 1,45 g Praseochlorid in 500 m Wasser und aus 1,3 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol erhalten. Kleine, hellrote Prismen. Ausbeute : 1,1 g (62 % d. Th.).

Analyse :

$[Co(C_2H_8N_2)_2\ Cl_2][Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$ (720, 5)

*Gef.* : Co + Cr 15,23 ; s 17,73 ;

*Ber.* : Co + Cr 15,41 ; s 17,80

11. *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]$ $[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen isomeren Verbindung. Sehr kleine, violette Prismen. Ausbeute : 1,0 g (55 % d. Th.).

Analyse :

*Gef.* : Co + Cr 15,40 ; S 17,60 ;

*Ber.* : Co + Cr 15,41 ; s 17,80

12. *trans*-$[Co(en)_2\ Br_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. Wird aus 2,1 g $[Co(en)_2\ Br_2]$ Br[8] in 500 ml Wasser und 1,25 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Alkohol erhalten. Unregelmäßige, farblose

---

[10] Cs. Várhelyi, F. Mánok und J. Mostis, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **11**, (1) 93 (1966).

Platten. Ausbeute: 1,2 g (60% d. Th.).

Analyse:

$[Co(C_2H_8N_2)_2Br_2]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$ (809,4)

*Gef.*: Co + Cr 13,47; S 15,66;

*Ber.*: Co + Cr 13,72; S 15,84

13. $[Co(en)_2Oxalat]\ [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. 5 mMol $[Co(en)_2CO_3]$ Cl und 5 mMol Oxalsäure werden in 250 ml Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wird abgekühlt und mit 1,3 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol behandelt.

Rotviolette Prismen. Ausbeute: 1,1 g (61% d. Th.).

Analyse:

$[Co(C_2H_8N_2)_2C_2O_4]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$ (737,6)

*Gef.*: Co + Cr 14,80; S 17,15;

*Ber.*: Co + Cr 15,05; S 17,39

14. $[Co(NH_3)_4\ Oxalat]\ [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. 5 mMol $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ werden mit 5 mMol Oxalsäure in 200 ml Wasser auf dem Wasserbade 2—3 Std. gehalten. Die abgekühlte Lösung wird mit 1,3 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol versetzt. Rote, lange Prismen.

Ausbeute: 0,8 g (45% d. Th.).

Analyse:

$[Co(NH_3)_4C_2O_4]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$ (685,7)

*Gef.*: Co + Cr 16,00; S 18,50;

*Ber.*: Co + Cr 16,18; S 18,70

15. $[Co(DH)_2(NH_3)_2]\ [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. Wird durch doppelte Umsetzung aus 1,8 g $[Co(DH)_2(NH_3)_2]$ Cl[10] in 500 ml Wasser und 1,3 g Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol erhalten. Gelbbraune, kleine Prismen. Ausbeute: 1,25 g (62% d. Th.).

Analyse:

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(NH_3)_2]\ [Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$

*Gef.*: Co + Cr 13,85; S 15,99;

*Ber.*: Co + Cr 13,95; S 16,12

16—28. $[Co(DH)_2(Amin)_2]\,[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$

*Allgemeine Darstellungsmethode*: 1,16 g Dimethylglyoxim (10 mMol) und 30 mMol Amin werden auf dem Wasserbade in 150 ml Äthanol aufgelöst. 1,25 g Kobaltacetat (5 mMol) werden in 30 ml Wasser gelöst. Die Mischung beider Lösungen wird mit einem starken Luftstrom oxydiert.[11–14] Nach 3—4 Std. ist der Oxydationsprozeß völlig beendet. Die braune Flüssigkeit wird von den Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und mit 5 mMol Ammoniumrhodanylat in 50 ml Äthanol, bzw. in 250 ml 20%igem Äthanol behandelt.

[11] A. Cugaev, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **39**, 2692 (1906).

[12] R. Ripan, Cs. Váhelyi und B. Böhm, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, (2) 145 (1962).

[13] Y. Nakatsuka und H. Iinuma, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 48 (1936).

[14] R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, (1) 19 (1962).

*Tabelle 1*

**Neue Rhodanylate vom Typus $[Co(DH)_2(Amin)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$**

| Nr. | Amin | Mol. Gew. *Ber.* | Ausbeute %(d.Th.) | Charakteristik | Analyse *Ber.* | Analyse *Gef.* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. | Pyridin | 919,7 | 75 | Gelbviolettes mikrokrist. Pulver aus 30% igem Alkohol | Co + Cr<br>11,80<br>S 13,95 | <br>11,70<br>13,90 |
| 17. | β-Picolin | 947,7 | 55 | Gelbviolette Prismen aus 75%igem Alkohol | Co + Cr<br>11,70<br>S 13,53 | <br>11,53<br>13,49 |
| 18. | γ-Picolin | 947,7 | 50 | Glänzende, dünne gelbviolette Platten aus 75%igem Alkohol | Co + Cr<br>11,70<br>S 13,53 | <br>11,63<br>13,44 |
| 19. | Anilin | 947,7 | 85 | Braune, mikrokrist. Pulver aus 30%igem Alk. | Co + Cr<br>11,70<br>S 13,53 | <br>11,55<br>13,43 |
| 20. | *p*-Toluidin | 975,7 | 85 | Gelbbraunes mikrokrist. Pulver aus 30%igem Alkohol | Co + Cr<br>11,37<br>S 13,14 | <br>11,15<br>13,07 |
| 21. | *o*-Anisidin | 1007,7 | 70–80 | Gelbbraunes mikrokrist. Pulver aus 30%igem Alkohol | Co + Cr<br>11,02<br>S 12,72 | <br>10,98<br>12,60 |
| 22. | *p*-Phenetidin | 1034,1 | 70–80 | Braunroter mikrokrist. Niederschlag aus 30%igem Alkohol | Co + Cr<br>10,73<br>S 12,41 | <br>10,35<br>12,43 |
| 23. | α-Naphthylamin | 1046,2 | 75 | Schöne, glänzende, rotbraune Nadeln aus 75%igem Alkohol | Co + Cr<br>10,60<br>S 12,24 | <br>10,51<br>12,21 |
| 24. | β-Naphthylamin | 1046,2 | 70 | Unregelmäßige, lange, braune Prismen aus 75%igem Alkohol | Co + Cr<br>10,60<br>S 12,24 | <br>10,45<br>12,45 |
| 25. | *m*-Amino-phenol | 978 | 50 | Schöne, glänzende, braune Dendrite aus 75%igem Alkohol | Co + Cr<br>11,34<br>S 13,11 | <br>11,50<br>13,30 |
| 26. | *p*-Chlor-Anilin | 1014,9 | 80 | Schöne, glänzende, dünne Tafeln aus 75%igem Alkohol | S 12,63 | 12,70 |
| 27. | *o*-Äthyl-Anilin | 1002,1 | 80 | Groß, braunrote Prismen | Co + Cr<br>11,07<br>S 12,80 | <br>11,23<br>12,46 |
| 28. | *p*-Äthyl-Anilin | 1002,1 | 85 | Rotbraune, rhomb. Platten | Co + Cr<br>11,07<br>S 12,80 | <br>11,15<br>12,65 |

Aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheiden die entsprechenden Rhodanylate nur langsam in kristallisierter Form aus (nach 5—15 Min. stehenlassen). Die Ausfällung aus verdünnten alkoholischen Lösungen findet sehr rasch in mikrokristallinisierter Form statt. Die Formeln, Molgewichte, Ausbeuten, die Charakterisierung und die Analysendaten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*Tabelle 2*

**Qualitative Löslichkeitsversuche mit Rhodanylaten**

| | Verbindung | Lösungsmittel | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Aceton | Methyl-äthylceton | Acetylaceton | Dimethyl-formamid | Methanol | Isopropanol | Pyridin | $CCl_4$,CH.$Cl_3$ | Benzol, Toluol | Wasser | Äthyl-acetat |
| 1. | $[Co(en)_3]$ $A_3$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | ++ | — | — | ++ | ++ |
| 2. | $[Co(NH_3)_6]A_3$ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | — | — | + | ++ |
| 3. | $[Co(NH_3)_5H_2O]A_3$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | + | ++ |
| 4. | $[Co(NH_3)_5Cl]A_2$ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | — | — | — | ++ |
| 5. | $[Co(NH_3)_5NO_2]A_2$ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | ++ | — | — | + | ++ |
| 6. | $[Co(en)_2Cl\gamma\text{-Pic.}]A_2$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | — | ++ |
| 7. | *trans*-$[Co(en)_2Cl_2].A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | — | — | ++ | — | — | — | ++ |
| 8. | *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]A$ | ++ | ++ | ++ | + | — | — | ++ | — | — | + | ++ |
| 9. | *trans*-$[Co(en)_2Br_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | + | ++ |
| 10. | $[Co(DH)_2(NH_3)_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | + | ++ | — | — | — | ++ |
| 11. | $[Co(DH)_2(Py)_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | — | — | ++ | — | — | — | + |
| 12. | $[Co(DH)_2(\beta\text{-Pic})_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | — | ++ |
| 13. | $[Co(DH)_2(\gamma\text{-Pic})_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | — | ++ |
| 14. | $[Co(DH)_2(\text{Anilin})_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | + | ++ | — | — | — | ++ |
| 15. | $[Co(DH)_2(p\text{-Toluid})_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | — | ++ |
| 16. | $[Co(DH)_2(\beta\text{-Naphth})_2]A$ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | — | ++ | — | — | — | ++ |

"A" = $[Cr\ (NCS)_4\ (\text{Anilin})_2]$ "—" unlöslich, "+" schwerlöslich, "++" leicht löslich

Die in Tabelle 1 erwähnten Kobalt(III)-ammin-rhodanylate sind unlöslich in Benzol, Toluol, Petroläther, Chloroform und Telrachlorkohlenstoff. Die Dimethylglyoximato-kobalt (III)-salze lösen sich auch in Methanol und Äthanol. Ihre Löslichkeit in den letzten Lösungsmitteln ist viel erheblicher, als die der analogen Reineckesäure und $H_3$ $[Cr(NCS)_6]$-derivate.

$$([Co(DH)_2(\text{Amin})_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \text{ und } [Co(DH)_2\text{Amin})_2]_3[Cr(NCS)_6])$$

Alle Kobalt(III)-amminderivate der Thiocyanato-chrom(III)säuren: $H_3[Cr(NCS)_6]$, $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ und $H[(Cr(Anilin)_2(NCS)_4]$ lösen sich leicht in Aceton, Methyl-äthylketon, Dimethylformamid, Äthylacetat und Pyridin.

Die thermische Stabilität und der Pyrolysevorgang der Rhodanylate der Kobalt(III)-ammine sind denen der analogen Reineckesalze und Hexathiocyanatochromate sehr ähnlich. Die Zersetzungstemperaturen haben um 10—20° niedrigere Werte als im Falle der Reineckate.

*Bemerkung*: Die im Wasser schwer löslichen Rhodanylate der Kobalt-(III)-ammine bilden sich bei speziellen Untersuchunsgbedingungen und sind deshalb fur anaytische Zwecke ungeeignet.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1329–1334 (1968)

# THE STUDY OF THE COMPLEX COMBINATIONS WITH DIPHENYL DERIVATIVES. XXII

## THE ESR INVESTIGATION OF SOME COMPLEX COPPER (II) THIOCYANATES

A. NICULA, RODICA MICU-SEMENIUC and CONST. GH. MACAROVICI

Solid State Physical Laboratory, University of Cluj, str. M. Kogălniceanu, 1,
and Anorganic Chemistry Department, University of Cluj, str. Arány János, 11

*Received December 4, 1967*

Some copper (II) thiocyanates with diaminodiphenylic derivatives are studied by the ESR method at the temperature of 77–475°K. It is established that in these combinations copper is to be found as a paramagnetic ion surrounded by ligands according to an axial symmetry and a comparison is made between ligands with regard to the degree of covalence achieved by the unpaired electron of Cu (II). The ESR spectrum of combination IX $[CuBzd_2(NCS)_2]$, besides signal Cu(II), also presents a free radical signal which is attributed to a molecule of oxidized benzidine.

The complex combinations of metallic thiocyanates with various organic bases have been the subject of extensive studies from both the chemical and physical point of view. Const. Gh. Macarovici [1] has dealt with the research concerning this class and other similar substances, made by the chemistry school of Cluj. Some of these combinations have been studied lately under the aspect of their solubility,[2] of their behaviour in the infrared [3] and micro-waves radiation field (ESR). [4-6]

The practical importance of the combinations mentioned above, on the one hand, as well as the theoretical interest due to the possibility of the thiocyanate-SCN- to work as a ligand able to coordinate with both terminal atoms, on the other hand, have determined further studies. In the present paper copper thiocyanates with diaminodiphenylic derivatives are studied by the ESR method in order to find out the valence of the copper in the substances under investigation, the symmetry of the crystalline field in the vicinity of the copper ion, the influence of the substituent position in ligands upon the ESR spectrum as well as the dependence of spectra upon temperature.

---

[1] C. Gh. Macarovici, *Anal. Sti., Univ. "Al. I. Cuza" Iași, Secț. I*, **4**, 883 (1960).

[2] C. Gh. Macarovici and R. Micu-Semeniuc, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 2 (1964).

[3] C. Gh. Macarovici and R. Micu-Semeniuc, (in the press).

[4] P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu and V. Voicu, *8 I. C. C. C.*, **1964**, 40.

[5] P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu and I. Pascaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 12 (1964).

[6] P. Spacu, O. Constantinescu, O. Pascaru, C. Gheorghiu and M. Brezeanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 161 (1966).

*The experimental part*: The following combinations have been investigated by the ESR method.

I $[CuPy_2(NCS)_2]$ Py = pyridine
II $[CuBzd(NCS)_2]$ Bzd = benzidine
III $[CuBzd_2(NCS)_2]$
IV $[CuAn_2(NCS)_2]$ An = aniline
V $[Cu(m, m'-DADF)(NCS)_2]$ DADF = diaminodiphenyl
VI $[Cu(0,0'\text{-}DADF)_2(NCS)_2]$
VII $[Cu(2,7-DAF)(NCS)_2]$ DAF = diaminofluorene

The substances were synthetized according to the indications available in literature.[2,7] The ESR studies were made on polycrystalline samples with a J.E.S-3B spectrometer. Dependence of the ESR spectra on temperature was followed from 77–475°K with a JES-VT-2 device.[8] For samples III, IV, VI the ESR spectra in dioxane solutions have been also recorded.

*The experimental results*: At room temperature the ESR spectra of substances II and III are not essentially different from those recorded by P. Spacu and coworkers[6] from the point of view of the line shape; the constants in spin Hamiltonian $g_\perp$ and $g_{\parallel}$ are also very slightly different for I–III. As compared to the spectra recorded in the works,[4–6] we found for combination II two other peaks situated in the parallel band of the spectrum. They are less intensive than the peaks of hyperfine structure and appear between the last two (fig. 1).

The spectra of combinations I–III show a high degree of asymmetry of the energy absorbed in the parallel and perpendicular band of the field. The ratio of the magnitudes $I_{\parallel}/I_\perp$ for these three samples are: 0.41, 0.30 and 0.32 respectively. For combination IV we obtained a more symmetrical spectrum than the previous ones, which is observed by a single value of the factor $g_{IV} = 2.1218$ and by the ratio $I_{\parallel}/I_\perp = 0.80$ which is closer to the unit. Parallel to these, we also observed a solving tendency of the hyperfine structure with a structure constant, calculated with a first degree approximation, equal to 58.75 gauss (fig. 2). For this combination from the characteristics given in,[4] it results that the recorded spectrum is more asymmetric ($g_1 = 2.052$, $g_2 = 2.082$, $g_3 = 2.260$) and that it does not have a hyperfine structure.

Samples V–VII have not been studied before from the ESR point of view. The V and VI spectra exhibit at room temperature a similar line to that given in figure 2 (for combination IV). The calculated constants $g$ and $A$, are: $g_V = 2.1185$, $g_{VI} = 2.1454$, $A_V = 52.87$ gauss and $A_{VI} = 47$ gauss. The line width is considerably broader for combinations IV–VI, than for the first three. The spectrum of combination VII is composed of a Cu(II) signal of lower intensity, on which an intensive free radical signal with $g = 2.0096$ and $\Delta H = 11.75$ gauss overlaps.

---

[7] C. Gh. Macarovici and R. Micu-Semeniuc, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, Ser. I **2**, 150 (1963).

[8] A. Nicula, Dissertation, *Studii şi Cercetări Fiz. Acad. R. P. R.*, **17**, 257 (1965).

We also recorded the ESR signal for the substance resulted from the oxidation of benzidine by gaseous chlorine, and obtained a signal with $g = 2.0000$ and $\Delta H = 2.11$ gauss. The signal is as symmetric as that of D.P.P.H. These values of the mentioned parameters show a strong delocalization of the electron from benzidine radical-cation, as well as its redistribution to the whole diphenylic back-bone and to both nitrogen atoms, as M. Matrka and his coworkers [9] proposed for tetramethylbenzidine.

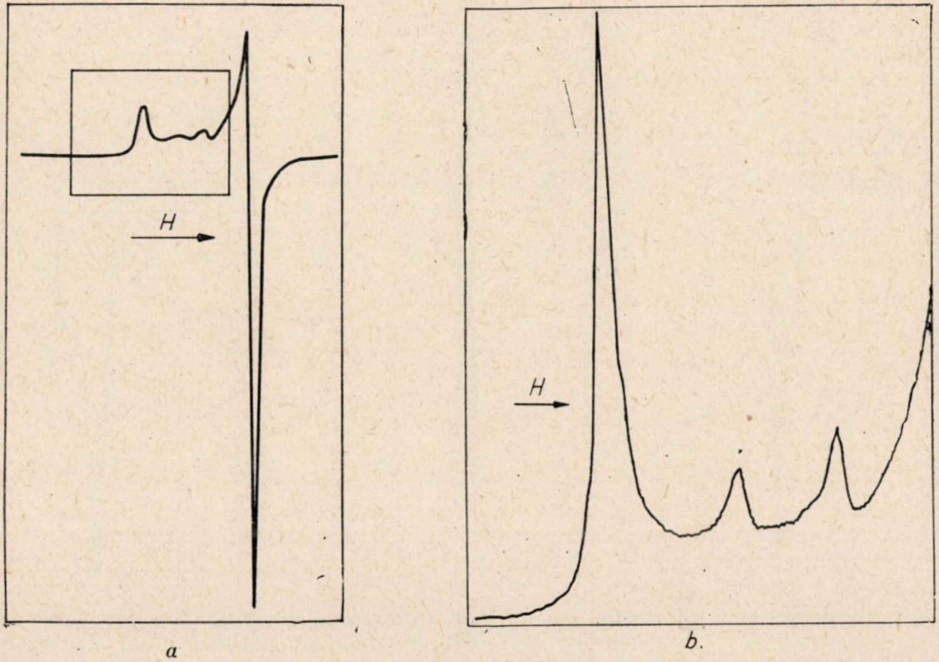


Fig. 1. — *a*, ESR spectrum of [CuBzd(NCS)$_2$] ; *b*, Part of figure 1a in brackets was recorded with increased sensitivity.

Studies have been made on the benzidine radical-cation by oxidating it with iodine in both solution [10] and powder.[11]

The dependence of the ESR spectra upon the temperature has been investigated for all substances I—VII, in the range 77—473°K. At 77°K, the shape of the spectral line for combinations I—III is not essentially different from that recorded at room temperature. In addition, for combination III the two peaks of lower intensity situated between the tips of the hyperfine structure in the parallel band appear, which were also noticed in combination II at room temperature (fig. 1b). For substances IV—VI the spectra present a better resolved hyerfine structure, with a slight

[9] M. Matrka and Z. Ságner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1722 (1962).

[10] P. Smejtek, J. Honzl and M. Metalová, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 3875(1965).

[11] C. Nicolau, I. Pascaru and Z. Simon, *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, **7**, 1119 (1962).

increase in the hyperfine structure constant. For all these substances a decrease in the *g* value is observed.

By following the temperature dependence of the ESR lines for combinations I and II from 300°K to 473°K, a pronounced decrease in the ESR signal is established, the line shape remaining unchanged. At 473°K a slight trace of Cu(II) signal remains in both cases. For combination III under the same conditions, the Cu (II) ESR signal decrease is accompanied up to 373°K by an increase in the free radical signal (fig. 3). Above this temperature both signals rapidly decrease, and at 425°K they disappear completely. The intensity of the spectra for other combinations also rapidly decreases with temperature so that at ~ 473°K not the slightest trace of a signal can be recorded.

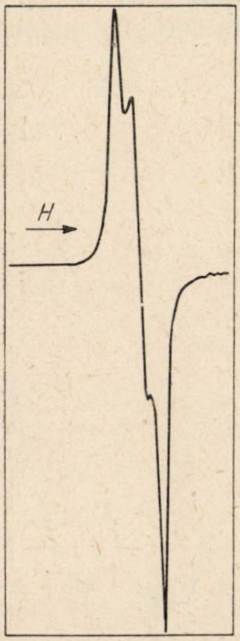
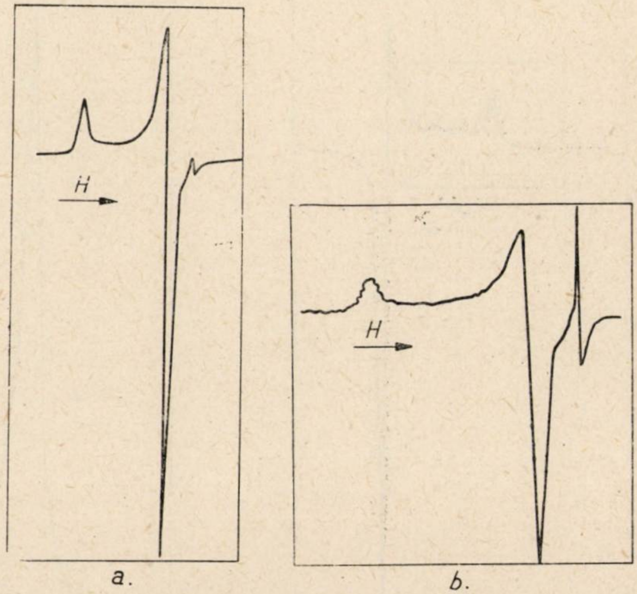


Fig. 2. – ESR spectrum of $[CuAn_2(NCS)_2]$



a. b.

Fig. 3. – *a*, ESR spectrum of $[CuBzd_2(NCS)_2]$ at room temperature; *b*, ESR spectrum of $[CuBzd_2(NCS)_2]$ at 373°K.

For combination III, IV and VI we also recorded the ESR spectra at room temperature in dioxane solution and we obtained, at an attenuation of 0 db, the copper ion signal which in this case is more asymmetrical for IV and VI than when the substances were polycrystals. The disappearance of the hyperfine structure is also established.

## DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

By analyzing the ESR spectra of the substances investigated we consider that the copper ion is octahedrally coordinated. The shape of the resonance curve is characteristic of the copper ion found in a polycrystalline substance, whose microcrystallites have an axial symmetry.[12] The hyperfine structure for the first three combinations was apparently not resolved, because of its higher degree of covalence compared to the rest of the combinations. The two supplementary signals observed in substance II (and with a higher sensitivity also in substance III) (see fig. 1), are probably forbidden transitions due to the quadrupole interaction (a fact which will be subsequently clarified).

The 4 + 2 coordination around the Cu (II) ion for the I—III combinations is accomplished by four nitrogen atoms in the *xoy* plane belonging to two molecules of organic base and to two thiocyanate groups and on the *z* axis by two sulfur atoms belonging to two other thiocyanate groups, which is in accordance with the optical determinations and with X-ray studies.[3,13,14]

We assign the free radical signal recorded for combination III and shown in figure 3, to an oxidized benzidine molecule involved in the complex. For comparison we mention that in combination II, the presence of such a signal was not recorded, not even at 473°K, which makes us assume that in this combination the benzidine molecule is not oxidized. The oxidation of the second benzidine molecule in III takes place when the quantity of benzidine compared to that of copper increases, probably by a mechanism in which the Cu (II) plays the role of a catalyst, rather than one of an oxidant, as suggested in the literature.[15] The cationic radical $[\text{Bzd.}]^+$ present in the complex becomes stable because of the mesomerism, a fact also known for other cationic radicals as well.[16]

The fact that the Cu (II) ions do not oxidize the benzidine can be also seen from the equal intensity of the ESR lines of combination II and III recorded for the same quantity of copper ions introduced into the cavity. If the copper played the role of an oxidizing agent its signal would disappear for combination III, or at least decrease significantly, which is not the case.

The increased symmetry of the ESR lines of combinations IV—VI, the existence of a single value for the *g* constant and the attempt to solve the hyperfine structures for the mentioned combinations indicate that the six neighbours of the copper are grouped around it more symmetrically than for the first three combinations.

The decrease in the ESR line intensity with increasing temperature corresponds to the transformation of Cu (II) into Cu (I) in the existing reductive medium, because of the destroyed molecular edifice. For combinations I and II the reduction is slower, so that at 473°K we still find Cu (II), while for III, V and VI the signal disappears quicker. Accordingly, we concluded that the reductive medium created by heating is stronger for the latter substances.

The simultaneous increase in the free radical signal with the temperature is due to the increased number of free radicals.

[12] A. Nicula, D. Stamires and J. Turkevich *J. Chem. Phys.*, **42**, 3684 (1965).

[13] M. A. Porai-Koshits and G. N. Tiscenko, *Kristallografiya*, **4**, 239 (1959).

[14] J. Garaj, *Chem. Zvesti*, **17**, 488 (1963).

[15] K. Wülhrich and S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1609 (1964).

[16] J. J. A. Ketalaar, "Chemical constitutions and introduction to the theory of the chemical bond", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, New York, London 1953, p. 250.

In connection with the behaviour of the ligands used in the present study, we established a resemblance between pyridine and benzidine, —on the one hand, and between aniline, o, o′-and m, m′-diaminodiphenyl on the other hand, with regard to the covalence degree they can achieve with the unpaired electron of Cu (II).

The present paper reveals a series of aspects about the structure of the mentioned substances, the connections between Cu (II) and ligands as well as the multiple interactions in the paramagnetic ion and between it and its neighbours, aspects that we are going to deal with in the future.

The authors wish to express their tanks to Professor I. Ursu for permission to record the spectra in his laboratory and to Mr. E. Surducan for assistance in recording the spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1335–1345 (1968)

# KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES. IX

## THERMAL DECOMPOSITION OF SOME TRISETHYLENEDIAMINE-CHROMIUM-(III)-COMPLEX SALTS

J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI and M. SZÉCSI

University Babeş-Bolyai, Cluj
Faculty of Chemistry, str. Arany János, 11

*Received December 16, 1967*

Five new complexes of the type $[Cr(en)_3]X_3$ were synthesized. The thermogravimetric study of these complexes and of eight others of the same type showed the intermediate formation of complexes of the type $[Cr(en)_2 X_2]X$, if X = Cl, Br, J and CNS. A kinetic analysis of thermogravimetric data and a kinetic study in isothermal conditions showed that deamination of halides is a first order reaction, with increasing apparent activation energy in the series $Cl < Br < J$. Deamination of thiocyanate seems to be a zero order reaction. Activation energies, calculated from isothermal data, are in good agreement with those obtained from thermogravimetric data.

The thermal decomposition of complexes, especially of chelate compounds, leads only rarely to the formation of less or more stable intermediate products. The thermal deamination of the aminocomplexes of some transitional element (e. g. of Co(III) and Cr(III)) represents an example of such processes, which can be used to preparative purposes, and fits kinetic investigations too. Pfeiffer[1,2] observed for the first time that being maintained for a longer time at 150–200°, the complexes $[Cr(en)_3]Cl_3$ and $[Cr(en)_3](NCS)_3$ yield *cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ and *trans*-$[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$ respectively and ethylenediamine is liberated. Rollinson and Bailar [3] showed that this transformation is catalyzed by the presence of ammonium salts. In such conditions a decrease in the reaction temperature and in the transformation time was observed.

Accordingly to the investigations of O'Brien and Bailar,[4] not only the ethylenediamine containing complexes, but also the analogous complexes of Cr(III) with 1,2- and 1,3-propylenediamine, have the same behaviour. The order of diamine replacement in the $[Cr(diamine)_3]X_3$ complexes appears to be:

---

[1] P. Pfeiffer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 4255 (1907).
[2] P. Pfeiffer and H. Haimann, *Liebigs Ann. Chem.*, **346**, 72 (1906).
[3] C. L. Rollinson and J. C. Bailar Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 641 (1944).
[4] T. D. O'Brien and J. C. Bailar Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1856 (1945).

ethylenediamine > 1,2-propylenediamine > 1,3-propylenediamine. This order is also that of the decrease in base strength of the nitrogen atom in the ligand. Wendlandt *et al.* worked out a thermal matrix method which enabled them to obtain some complexes of the type $[Cr(diamine)_2X_2]X$, impossible to synthesize on wet way. Thus it is possible to prepare pure *cis*-$[Cr(diamine)_2X_2]X$ complexes, containing Cl, Br, I, F, NCS, HCOO, $CH_3COO$, oxalate, with diamine=ethylenediamine, 1,2- and 1,3-propylenediamine.[5−7] Their preparative procedure consists in heating the $[Cr(diamine)_3]X_3$ complex mixed with an excess of an appropriate ammonium salt at temperatures from 80 to 230°. At the completion of the reaction the excess ammonium salt is removed by sublimation *in vacuo.*

It was found that the main reaction consists of

$$[Cr(diamine)_3]X_3\,(s) + NH_4Y\,(s) \rightarrow cis\text{-}[Cr(diamine)_2Y_2]Y\,(s) + \text{other products}$$

and it takes place only with matrix materials, able to liberate protons during the thermal dissociation.

The kinetics of the deamination process was studied only by Bear and Wendlandt[8] in experimental conditions of the thermogravimetric measurements. In the case of $[Cr(en)_3]Cl_3.3,5\,H_2O$, $[Cr(en)_3](NCS)_3.H_2O$ and of the corresponding propylenediamine complexes, they found the dehydration to be a first order reaction with an activation energy of 12−13 kcal/mole. For the deamination they found reaction orders between 0.4 and 0.9, and activation energies between 18 and 58 kcal/mole.

In the present paper we prepared 13 complexes of the type $[Cr(en)_3]X_3$ and studied their thermal decomposition in the conditions of thermogravimetric analysis. The corresponding thermogravimetric curves are given in figures 1, 2.

As seen from these figures, dehydration takes place up to 140−150° and at higher temperatures begins the further decomposition of the complex. The pyrolysis residue at 600° and 800° respectively is $Cr_2O_3$, or a mixture of oxides $Cr_2O_3 + Me_3O_4$ (where Me = Co, Fe), depending on the nature of the anion. In the cases of the derivatives containing nonoxidizing, simple anions as Cl, Br, I, NCS thermogravimetric curves show a deamination, which leads to the formation of less or more stable intermediate products of the type $[Cr(en)_2X_2]X$. In the case of complex anions and of anions as $SO_4^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, formation of no definite intermediate could be observed.

Several thermogravimetric curves were used for the calculation of kinetic parameters of the deamination reaction. In these calculations we used Doyle's method,[9] modified by us.[10] Presuming the validity of a general kinetic equation of the type

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \qquad (1)$$

---

[5] W. W. Wendlandt and L. K. Sveum, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 975 (1967).

[6] W. W. Wendlandt and L. K. Sveum, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 393 (1966).

[7] W. W. Wendlandt and C. H. Stembridge, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 575 (1965).

[8] J. L. Bear and W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **17**, 286 (1961).

[9] C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2** (15), 285 (1961).

[10] J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).

where $\alpha$ stands for the reacted fraction of the initial compound and $n$ for the apparent reaction order, and presuming further for the rate constant

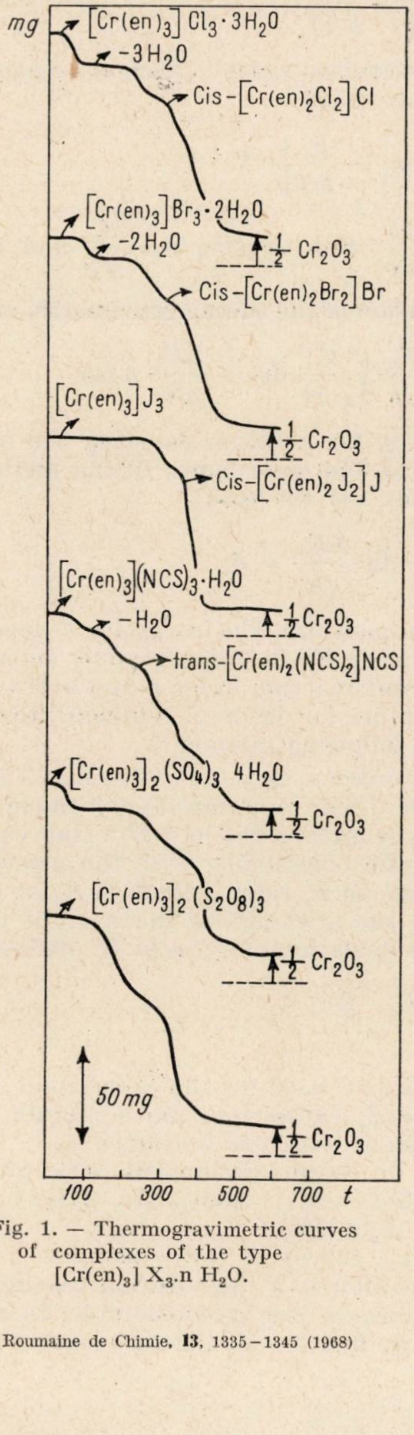


Fig. 1. — Thermogravimetric curves of complexes of the type $[Cr(en)_3]\,X_3.n\,H_2O$.

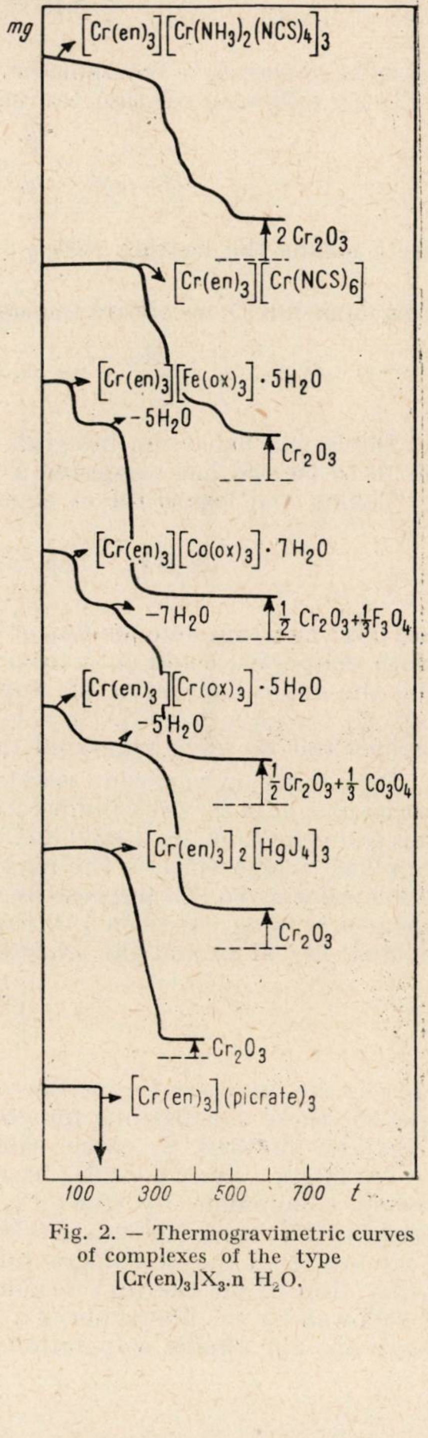


Fig. 2. — Thermogravimetric curves of complexes of the type $[Cr(en)_3]X_3.n\,H_2O$.

$k$ the Arrhenius' equation

$$k = Z.\ \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\} \tag{2}$$

to be valid (where $E_a$ is the apparent activation energy), from equations (1) and (2) the following relation can be obtained

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z}{q} \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\} \mathrm{d}T \tag{3}$$

where $q$ means the heating rate $q = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$. Substituting $x = \frac{E_a}{RT}$ and integrating equation (3) we obtain the equation of the thermogravimetric curve

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\frac{ZE_a}{qR} \int_\infty^x \frac{\mathrm{e}^{-x}}{x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{ZE_a}{qR}\, p(x) \tag{4}$$

Doyle has listed the integrals $p(x)$ for $x$ values covering the range from 10 to 50 and has suggested a trial and error curve fitting method.[9]

Taking the logarithm of equation (4) we have

$$\lg g(\alpha) - \lg p(x) = \lg \frac{ZE_a}{qR} = B \tag{5}$$

where $B$ is a constant independent of temperature. The integral $p(x)$ depends on both temperature and activation energy $E_a$. In order to apply equation (5) for the determination of the apparent reaction order $n$ and activation energy $E_a$, we have listed the lg $p(x)$ values for different temperatures and $E_a$ values and we have suggested the following method.[10]

Presuming an apparent reaction order $n$, lg $g$ $(\alpha)$ is calculated from experimental data for each temperature. Using equation (5) and the lg $p(x)$ values from the table by a trial and error method the best $E_a$ value can be determined, which ensures the maximum consistency with the presumed reaction order $n$. To this purpose we take an $E_a$ value, calculate $B_i$ for each temperature using equation (5), then the arithmetical mean $\overline{B}$ of these individual $B_i$ values and the standard deviation of $B_i$ from $\overline{B}$, defined as

$$\delta = \sqrt{\frac{\overline{(B_i - \overline{B})^2}}{r}} \tag{6}$$

where $r$ is the number of experimental data used for the calculation of $\overline{B}$. Repeating these calculations for other $E_a$ values too, the minimum of $\delta$ will indicate the best $E_a$ value, consistent with the presumed $n$.

We made a kinetic study, based on thermogravimetric data, for the following compounds : $[Cr(en)_3]Cl_3.3H_2O$ (I), $[Cr(en)_3]\ Br_3 \cdot 2\ H_2O$ (II), $[Cr(en)_3]J_3$ (III) and $[Cr(en)_3](NCS)_3.H_2O$ (IV).
We can see from the thermogravimetric curves of these complexes, that the first step of the thermal decomposition is a dehydration (except for III), followed by the liberation of a molecule of ethylenediamine. In order to carry out our kinetic calculations, we had to calculate the reacted frac-

tion of $[Cr(en)_3]X_3$ during deamination. This value was obtained according to the formula :

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_t} \tag{7}$$

In this expression $W_0$ stands for the weight of the sample before deamination, i. e. after the completion of dehydration. $W$ is the actual weight of the sample, and $W_t$ is its final weight, after the completion of the deamination reaction too. The obtained $(1-\alpha)$ values are given in table 1.

*Table 1*

**Molar fractions of $[Cr(en)_3]X_3$ in conditions of thermogravimetric deamination**

| Cl | | Br | | J | | NCS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t° | $1-\alpha$ | t° | $1-\alpha$ | t° | $1-\alpha$ | t° | $1-\alpha$ |
| 170 | 0.980 | 220 | 0.978 | 220 | 0.986 | 120 | 0.973 |
| 180 | 0.954 | 230 | 0.959 | 230 | 0.979 | 130 | 0.939 |
| 190 | 0.922 | 240 | 0.938 | 240 | 0.958 | 140 | 0.876 |
| 200 | 0.876 | 250 | 0.885 | 250 | 0.937 | 150 | 0.809 |
| 210 | 0.830 | 260 | 0.832 | 260 | 0.885 | 160 | 0.616 |
| 220 | 0.784 | 270 | 0.752 | 270 | 0.802 | 170 | 0.340 |
| 230 | 0.614 | 280 | 0.661 | 280 | 0.719 | 180 | 0.143 |
| 240 | 0.477 | 290 | 0.575 | 290 | 0.604 | 190 | 0.061 |
| 250 | 0.379 | 300 | 0.465 | 300 | 0.510 | 200 | 0.027 |
| 260 | 0.288 | 310 | 0.327 | 310 | 0.375 | | |
| 270 | 0.177 | 320 | 0.124 | 315 | 0.200 | | |
| 280 | 0.098 | | | | | | |
| 290 | 0.059 | | | | | | |

Kinetic calculations were carried out for the following apparent reaction orders : 0, 1 and 2. The corresponding $g(\alpha)$ functions can be given as :

$g_0(\alpha) = \alpha$ ; $g_1(\alpha) = \ln \frac{1}{1-\alpha}$ ; $g_2(\alpha) = \frac{1}{1-\alpha} - 1$ (index of $g$ shows the presumed reaction order).

We used in our calculations $(1-\alpha)$ values given in table 1, but only those whose values were between 0.95 and 0.10, because outside this interval relative errors of experimental data are greater. By means of equations (8), (5) and of lg $p(x)$ values in the table we calculated the individual $B_i$ values and their standard deviation (6) from their arithmetical mean, presuming different $E_a$ values. By means of linear interpolation of listed data we carried out the minimalization of $\delta$ with an accuracy of $\pm 0.1$ kcal/mole, for all 3 presumed reaction orders. Apparent activation energies, which ensure the minimum standard deviation, together with these minimum $\delta$ values, are given in table 2.

*Table 2*

**Apparent activation energies and standard deviations calculated from TG data, for various presumed reaction orders**

| X | $n$ | $E_a$ kcal | $\delta$ | X | $n$ | $E_a$ kcal | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl | 0 | 13.5 | 0.0524 | J | 0 | 20.9 | 0.0526 |
|  | 1 | 17.7 | 0.0427 |  | 1 | 25.6 | 0.0463 |
|  | 2 | 23.2 | 0.0596 |  | 2 | 32.8 | 0.0824 |
| Br | 0 | 17.0 | 0.0476 | NCS | 0 | 18.0 | 0.0371 |
|  | 1 | 21.7 | 0.0436 |  | 1 | 23.6 | 0.0433 |
|  | 2 | 29.3 | 0.1098 |  | 2 | 31.0 | 0.1116 |

As seen from this table, from the 3 tested reaction orders the best result is obtained with $n = 1$ in the case of chloride, bromide and iodide. At thiocyanate a better consistency is obtained presuming $n = 0$.

We made a kinetic study of these 4 deamination reactions also in isothermal conditions, using Doyle's method.[11] This author showed that apparent activation energy values can be estimated measuring the weight of the sample at constant temperature, function of time. Calculating the molar fractions $(1-\alpha)$ of the non-decomposed $[Cr(en)_3]X_3$ for the different ageing times $t_i$ we must take into account that the actual ageing time must be corrected, since volatilization can occur also in the heat-up period, before the sample reaches the constant temperature of the isothermal study. Thus isothermal ageing time $t_i$ consists of both the observed time $t_{ia}$ at the constant temperature and an equivalent isothermal time $t_c$ corresponding to the heat-up time:

$$t_i = t_{ia} + t_c \tag{9}$$

For a rough approximation of $t_c$ Doyle gave the formula

$$t_c = 0.03\,\frac{T}{q} \tag{10}$$

where $T$ is the absolute isothermal ageing temperature, and $q$ the heating rate during the heat-up period.

For the estimation of the activation energy, we must determine the absolute thermogravimetric analysis temperature $T_i$ at which the same fraction $\alpha$ occurs as at ageing time $t_i$. As shown by Doyle, if the plot of $\lg t_i$ *versus* $10^3/T_i$ is reasonably linear, its slope $m$ can be measured and used in estimating $E_a$:

---

[11] C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6** (24), 639 (1962).

$$E_a = -4351\, m \text{ cal/mole} \tag{11}$$

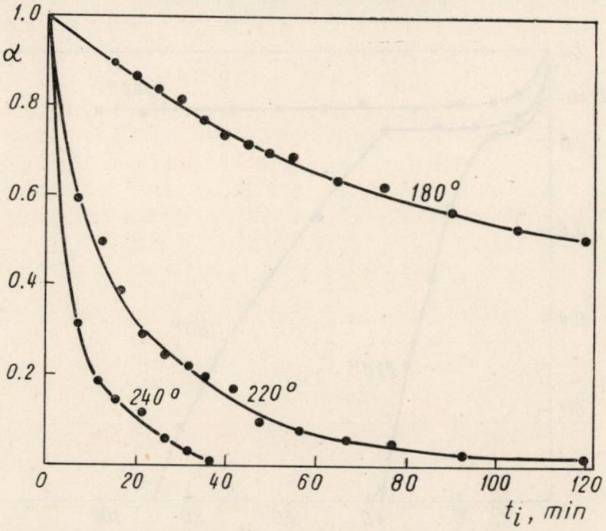


Fig. 3. — Isothermal deamination of $[Cr(en)_3]Cl_3$ at different temperatures.

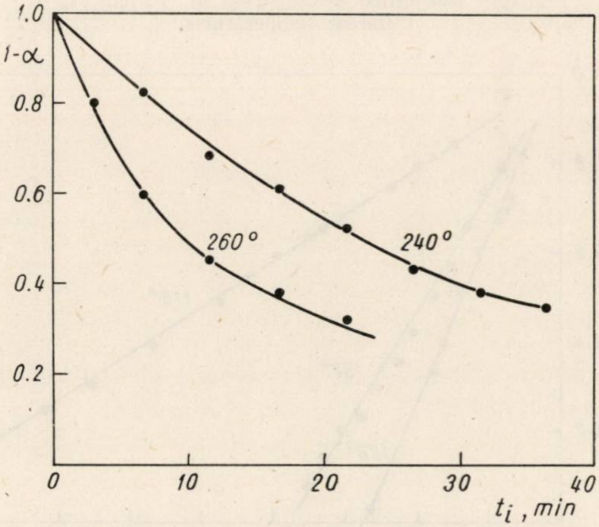


Fig. 4. — Isothermal deamination of $[Cr(en)_3]Br_3$ at different temperatures.

We made isothermal measurements at several temperatures, within the temperature range of the deamination. A plot of molar fraction $(1-\alpha)$ *versus* isothermal ageing time $t_i$ is given in figures 3 — 6 for the studied complexes.

We made an attempt to apply Doyle's method of estimating the activation energies and using the thermogravimetric data in table 1, by means of graphical interpolation, we determined the required thermogravimetric analysis temperatures $T_i$. In the case of chloride and bromide a plot of lg $t_i$ *versus* $10^3/T_i$ is reasonably linear and the apparent activation energies can be estimated. The obtained activation energies, for different

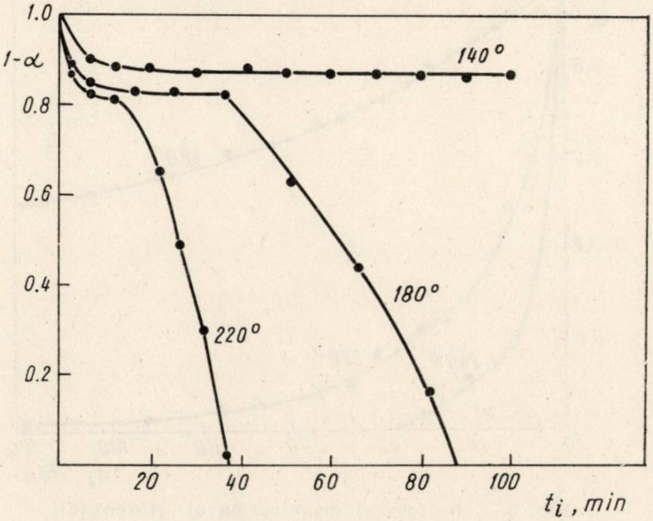


Fig. 5. — Isothermal deamination of $[Cr(en)_3]J_3$ at different temperatures.

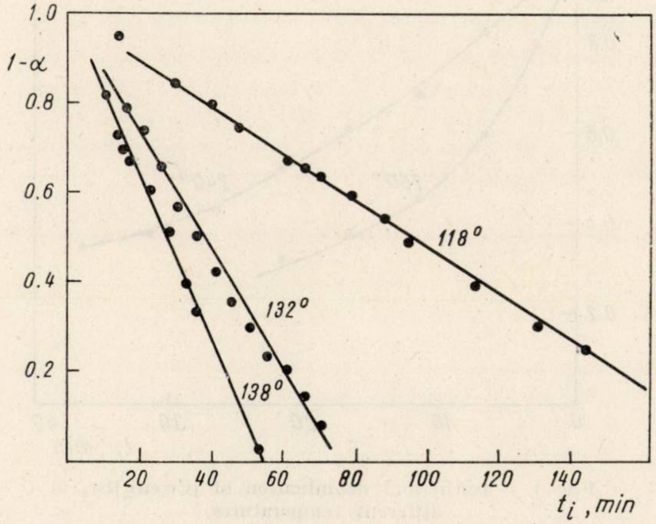


Fig. 6. — Isothermal deamination of $[Cr(en)_3](NCS)_3$ at different temperatures.

isothermal ageing temperatures, together with their arithmetical mean, are given in table 3.

*Table 3*

**Apparent activation energies, calculated from isothermal data**

| X | t° | $E_a$ kcal | mean $E_a$ |
|---|---|---|---|
| Cl | 180<br>220<br>240 | 17.3<br>18.9<br>17.9 | 18.0 |
| Br | 240<br>260 | 21.2<br>23.1 | 22.1 |

The analogous iodide shows a quite different behaviour. After a shorter or longer period of slow decomposition a sudden rate increase is observed. The higher is the isothermal ageing temperature, the shorter is the period of slow decomposition. From these isothermal data no apparent activation energy can be obtained.

The plot of lg $t_i$ *versus* $10^3/T_i$ is not linear even in the case of the thiocyanate, but the isothermal curve given in figure 6 shows a linear variation of the molar fraction in time. Thus thermal decomposition seems to be a zero order reaction in agreement with our thermogravimetric results. The slopes of the straight lines in figure 6 can be taken as apparent rate constants and we found for them the following values

| t° | 118 | 132 | 138 |
|---|---|---|---|
| $k_0 \times 10^4$, $s^{-1}$ | 0.938 | 2.24 | 3.00 |

Since the plot of lg $k_0$ *versus* $1/T$ is perfectly linear, from the slope it can be calculated an apparent activation energy. The obtained value is given in table 4, in which apparent activation energy values, obtained with both thermogravimetric and isothermal methods, are compared. As seen, the agreement can be considered quite good.

*Table 4*

**Apparent activation energies obtained from TG and isothermal data**

| X | $E_a$ kcal/mole | |
|---|---|---|
| | *TG* | isothermal |
| Cl | 17.7 | 18.0 |
| Br | 21.7 | 22.1 |
| J | 25.6 | — |
| NCS | 18.0 | 18.5 |

From our results we can draw the following conclusions :

1) The studied deamination reaction seems to be a first order reaction if X = Cl, Br, I.

2) The apparent activation energy increases in the series Cl $<$ Br $<$ $<$ I, and consequently the thermal decomposition of the iodide takes place at higher temperatures than the deamination of the other halides. At these temperatures $[Cr(en)_2I_2]I$ is not stable enough, in isothermal conditions the thermal decomposition goes farther and does not stop at the completion of the deamination.

3) The mechanism of the deamination of the thiocyanate appears to be different from that of the corresponding halides. The apparent reaction order seems to be zero.

The above results are in good agreement with literature data concerning the preparative implications of these reactions. Thus, thermal deamination of the halides always is leading to the formation of *cis*-isomers, but the thiocyanate is yielding always the *trans*-isomer. The difference in the apparent reaction order corresponds in this way to different configurations of the product. On the other hand $[Cr(en)_2I_2]I$ cannot be prepared on thermal way, from $[Cr(en)_3]I_3$, but by means of Wendlandt's thermal matrix method, i. e. in the presence of an excess of $NH_4I$, in agreement with our statement concerning the reduced stability of this complex at higher temperatures.

## EXPERIMENTAL

*Synthesis of the complexes.* $[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ was prepared by Pfeiffer's method, [1] from anhydrous $Cr_2(SO_4)_3$ and 96–98% ethylenediamine. From the concentrated aqueous solution of the obtained $[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$ we separated the 13 compounds given in table 5. This table contains the synthesis data and the aspect of the complex salts.

*Table 5*

**The synthesized $[Cr(en)_3]X_3$ complex salts**

| No | $X_3$ | Separating agent | Yield % | Aspect |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $Cl_3 \cdot 3H_2O$ | 20% HCl+aethanol | 70 | Yellow prisms |
| 2 | $Br_3 \cdot 3H_2O$ | 40% $NH_4Br$ | 90 | Yellow plates |
| 3 | $J_3$ | 40% KJ | 90–92 | Hexagonal yellow plates |
| 4 | $(NCS)_3 \cdot H_2O$ | 40% $NH_4CNS$ | 90 | Orange square prisms |
| 5 | $1/2[(SO_4)_3 \cdot 3H_2O]$ | 50% $H_2SO_4$+ aethanol | 70 | Yellow prisms |
| 6 | $[Cr(NCS)_6]$ | 2% $K_3[Cr(NCS)_6]$ | 95 | Violet, small needles |
| 7 | $[Cr(oxalate)_3] \cdot 5H_2O$ | 1% $K_3[Cr(oxalate)_3]$ | 85 | Brown plates |
| 8 | $[Co(oxalate)_3]7H_2O$ | 2% $K_3[Co(oxalate)_3]$ | 90 | Thin, green needles |
| 9 | $1/2\ (S_2O_8)_3$ | 20% $Na_2S_2O_8$ | 85 | Yellow needles |
| 10 | $(picrate)_3$ | 1% picric acid | 95 | Yellow, small needles |
| 11 | $1/2\ [HgJ_4]_3$ | 2% $K_2[HgJ_4]$ | 60 | Thin, yellow needles |
| 12 | $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3$ | 1% Reinecke-salt | 90 | Thin, violet needles |
| 13 | $[Fe(oxalate)_3]5 \cdot H_2O$ | 3% $K_3[Fe(oxalate)_3]$ | 92 | Yellow-green microcrystals |

Among these substances there are 8 already known complexes, described by the literature,[1−4] but the last 5 complexes have not yet been mentioned.

*Analysis data* (determination of Cr, N and $H_2O$) showed a good agreement with the calculated values.

*Thermogravimetric analysis* was made with a thermobalance, using a published procedure.[12] The heating rate, *q*, was 10°/min.

Isothermal measurements were carried out using the same thermobalance, with the only modification of the heating regulation. The weight of all the samples used in both thermogravimetric and isothermal measurements was $100 \pm 0.5$ mg.

---

[12] L. Erdey and F. Paulik, *Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl.*, **5**, 461 (1955); L. Kékedy P. Kröbl, Á. Szurkos and E. Kékedy, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **3**, 99 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1335−1345 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1347–1349 (1968)

# LE TITRAGE DES MÉLANGES DE BISMUTH ET DE CUIVRE AVEC L'EDTA

I. AL. CRIŞAN et ADRIANA SMARANDA MATEI

Chaire de Chimie Analytique, Université
Babeş-Bolyai, Cluj, 11, str. Arany János

*Reçu le 25 décembre 1967*

Dans ce travail on décrit une nouvelle méthode pour le dosage consécutif du bismuth (III) (à un pH$<0$) et du cuivre (II) (à un pH$>3$) avec l'EDTA (le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique).

Pendant l'analyse complète de la molybdénite on obtient un mélange de bismuth (III) et de cuivre (II), leur dosage étant effectué par des méthodes classiques, assez difficiles et de longue durée.

Nous avons effectué une étude théorique sur la stabilité des éthylènediaminetétraacétates de cuivre (II) et de bismuth (III), pour établir une méthode complexonométrique rapide de dosage du bismuth et du cuivre. Ainsi, nous avons étudié la réaction de décomposition de l'éthylènediaminetétraacétate de cuivre (II) (noté par $CuY^{2-}$) sous l'action d'un acide fort

$$CuY^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + Cu^{2+} \tag{1}$$

de même que la réaction de début de la décomposition de l'acide bismuthoéthylènediaminetétraacétique (noté par HBiY)

$$HBiY + 3H^+ \rightleftharpoons H_4Y + Bi^{3+} \tag{2}$$

et la réaction de fin de la décomposition

$$HBiY + 4H^+ \rightleftharpoons H_5Y^+ + Bi^{3+} \tag{3}$$

En examinant attentivement ces réactions, on peut constater qu'elles appartiennent au groupe nombreux des réactions de substitution avec un réactant qui ne participe pas aux autres équilibres, [1] du type

$$mP_pQ_q + r\mathrm{R} \rightleftharpoons nP_tR_v + mq\,Q \tag{4}$$

pour lesquelles est valable la formule

$$[\mathrm{R}] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq-n} \cdot K^m_{P_pQ_p}}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K^n_{P_tR_v}}} \tag{5}$$

---

[1] C. Liteanu et I. Al. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **8** (2), 113 (1963).

En appliquant la formule (5) aux réactions (1), (2) et (3), on obtient

$$[\mathrm{H}^+]_1 = \sqrt{\frac{K_{\mathrm{CuY^{2-}}} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\mathrm{H_2Y^{2-}}} \cdot (1-\beta)}} \tag{6}$$

$$[\mathrm{H}^+]_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{\mathrm{HBiY}} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\mathrm{H_4Y}} \cdot (1-\beta)}} \tag{7}$$

$$[\mathrm{H}^+]_3 = \sqrt[4]{\frac{K_{\mathrm{HBiY}} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\mathrm{H_5Y^+}} \cdot (1-\beta)}} \tag{8}$$

Si on accepte un degré de décomposition de 99,9% ($\beta = 0{,}999$), 99% ($\beta = 0{,}99$), 1% ($\beta = 0{,}01$) et 0,1% ($\beta = 0{,}001$) et si on admet les constantes suivantes : $K_{\mathrm{CuY^{2-}}} = 10^{18,80}$,[2] $K_{\mathrm{BiY^-}} = 10^{26,47}$,[3]

$$K^{\mathrm{H}}_{\mathrm{HBiY}} = 10^{1,43},^{4} \quad K_{\mathrm{H_2Y^{2-}}} = 10^{16,42}, \quad K_{\mathrm{H_4Y}} = 10^{21,09},^{5}$$

$K^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H_5Y}^+} = 10^{1{\cdot}62}$,[6] après tous les calculs, on obtient les résultats indiqués aux tableaux 1 et 2.

*Tableau 1*

**Concentration des ions hydrogène à l'équilibre stœchiométrique de la réaction (1)**

| $c_0$ | β | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,999 | 0,99 | 0,01 | 0,001 |
| $10^{-1}$ | $10^{2,20}$ | $10^{1,70}$ | $10^{-1,31}$ | $10^{-2,31}$ |
| $10^{-2}$ | $10^{1,70}$ | $10^{1,19}$ | $10^{-1,81}$ | $10^{-2,81}$ |
| $10^{-3}$ | $10^{1,19}$ | $10^{0,70}$ | $10^{-2,31}$ | $10^{-3,31}$ |

*Tableau 2*

**Concentration des ions hydrogène à l'équilibre stœchiométrique des réactions (2) et (3)**

| $c_0$ | β | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,999 | 0,99 | 0,01 | 0,001 |
| $10^{-1}$ | $10^{1,80}$ | $10^{1,55}$ | $10^{0,60}$ | $10^{-0,06}$ |
| $10^{-2}$ | $10^{1,55}$ | $10^{1,30}$ | $10^{0,27}$ | $10^{-0,39}$ |
| $10^{-3}$ | $10^{1,30}$ | $10^{1,05}$ | $10^{-0,06}$ | $10^{-0,73}$ |

Les constantes $K_{\mathrm{H_5Y}^+} = 10^{22{\cdot}71}$ et $K_{\mathrm{HBiY}} = 10^{27{\cdot}90}$ ont été calculées avec les formules des réactions d'addition entre des réactants qui ne participent pas et des réactants qui participent aux autres réactions d'équilibre [7].

En analysant les données des tableaux 1 et 2, on constate que le complexonate de cuivre (II) commence à se former dans un milieu fortement acide, sa formation s'achevant seulement au pH > 2−3, en fonction des conditions du travail, tandis que le complexonate de bismuth (III) est stable et complètement formé même dans un milieu fortement acide, étant déjà totalement formé au pH = 0. Tenant compte des domaines de stabilité de ces deux complexonates en fonction de l'acidité du milieu de réaction, on peut observer qu'il existe la possibilité d'une détermination consécutive du bismuth (III) et du cuivre (II), dans la même épreuve, en modifiant seulement le pH des solutions respectives. Ainsi, on peut déterminer complexonométriquement le bismuth (III) en présence du cuivre (II), à un pH $< 0$, quand le complexonate de cuivre (II) se forme seulement dans un pourcentage extrêmement faible (sous la limite d'erreur admise dans la volumétrie) et puis dans la même épreuve, en variant le pH jusqu'au pH $> 3$, on peut titrer directement le cuivre (II). Ainsi on a élaboré une nouvelle méthode de dosage par complexonométrie du bismuth (III) et du cuivre (II), dans la même épreuve, conformément au mode de travail décrit ci-dessous.

---

[2] R. L. Pecsok, *Analyt. Chem.*, **25**, 561 (1953).

[3] T. R. Bhat et K. Krishna Iyer, *Z. anorg. Chem.*, **335**, 331 (1965).

[4] R. F. Bogucki et D. J. Madden, d'après A. A. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Sect. II, Second Ed., The Chemical Society, Special Publication nº 17, Burlington House W. 1., Londres, 1964, p. 635.

[5] G. Schwarzenbach et H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1798 (1947).

[6] M. Beck et S. Görög, *Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Köz.*, **12**, 265 (1959).

[7] I. Al. Crișan, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, **11**, (2), 33 (1966).

## MODE DE TRAVAIL

A la solution fortement acide (acide nitrique 2—3 M) avec une teneur de 3—35 mg en bismuth (III) et 1—10 mg en cuivre (II) dans 50 cm$^3$, on ajoute 3 gouttes d'une solution 0,1 % de violet de pyrocatéchine, puis on titre le bismuth (III) avec une solution de complexon III 0,02 M, jusqu'au moment où la couleur change nettement du bleu au jaune. Puis on ajoute 10—15 cm$^3$ d'une solution d'acétate de sodium 1 M (le pH étant modifié avec de l'acide acétique jusqu'au pH = 5) et 3—4 gouttes d'une solution de PAN (pyridile-azo-naphtol) et on détermine le cuivre avec la même solution de complexon III jusqu'à ce que la couleur passe du rouge au jaune.

Dans le tableau 3 on indique les résultats obtenus avec cette méthode pendant le dosage du bismuth (III) et du cuivre (II) dans plusieurs solutions synthétiques.

*Tableau 3*

**Dosage du bismuth (III) et du cuivre (II)**

| bismuth mg | | Erreur % | cuivre mg | | Erreur % |
|---|---|---|---|---|---|
| ajouté | trouvé | | ajouté | trouvé | |
| 35,08 | 35,03 | −0,14 | 1,09 | 1,10 | +0,91 |
| 35,08 | 35,03 | −0,14 | 2,18 | 2,21 | +1,37 |
| 35,08 | 35,09 | +0,03 | 3,28 | 3,26 | −0,60 |
| 35,08 | 35,02 | −0,17 | 4,37 | 4,41 | +0,91 |
| 35,08 | 35,10 | +0,05 | 5,47 | 5,48 | +0,18 |
| 35,08 | 35,05 | −0,08 | 6,56 | 6,64 | +1,21 |
| 35,08 | 35,07 | −0,03 | 7,66 | 7,64 | −0,26 |
| 35,08 | 35,05 | −0,08 | 8,75 | 8,66 | −1,02 |
| 35,08 | 35,04 | −0,11 | 9,84 | 9,84 | ±0,00 |
| 35,08 | 35,03 | −0,14 | 10,94 | 10,97 | +0,27 |
| 31,56 | 31,53 | −0,09 | 10,94 | 10,97 | +0,27 |
| 28,06 | 28,03 | −0,10 | 10,94 | 10,99 | +0,45 |
| 24,55 | 24,52 | −0,12 | 10,94 | 10,97 | +0,27 |
| 21,04 | 21,02 | −0,09 | 10,94 | 10,92 | −0,18 |
| 17,53 | 17,62 | +0,51 | 10,94 | 10,91 | −0,27 |
| 14,03 | 14,01 | −0,14 | 10,94 | 10,96 | +0,18 |
| 10,52 | 10,58 | +0,57 | 10,94 | 10,93 | −0,09 |
| 7,01 | 7,03 | +0,28 | 10,94 | 10,96 | +0,18 |
| 3,50 | 3,53 | +0,85 | 10,94 | 10,90 | −0,36 |

Cette méthode s'applique avec succès au dosage du bismuth (III) et du cuivre (II) dans les solutions concentrées de molybdénite.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1347—1349 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1351–1358 (1968)

# SUR LA SYNTHÈSE THERMIQUE DU PYROPHOSPHATE DE ZIRCONYLE ET DU PYROPHOSPHATE DE ZIRCONIUM

D. MACAROVICI et LUCIA BELDEANU

Institut de chimie de l'Académie,
Filiale de Cluj, 59–65, str. Donath

*Reçu le 8 juin 1967*

Les précipités de phosphates acides de zirconyle, obtenus dans un milieu acide, donnent à la calcination, en fonction de l'excès d'ions de zirconyle, respectivement d'ions de phosphate, des pyrophosphates ayant des structures et des compositions différentes. L'excès d'ions de zirconyle conduit à la formation du pyrophosphate de zirconyle (I) $[(ZrO)_2 P_2 O_7]$ et l'excès d'ions de phosphate mène au pyrophosphate de zirconium (II) $[ZrP_2O_7]$. Pendant la calcination les substances (I et II) ont un comportement analogue et restent, d'après l'analyse röntgénocristallographique et thermodifférentielle structurellement amorphes, jusqu'à 915° (I), respectivement 955° (II). Les spectres en IR indiquent la présence de la liaison $-P-O-P-$.

Les phosphates de zirconium ou de zirconyle, synthétisés par précipitation, ont suscité l'intérêt à cause de leurs propriétés d'échangeurs d'ions.

Le rapport (P : Zr) dans les précipités varie en fonction du mode de travail ce qui entraîne aussi une modification des propriétés. Celles-ci dépendent du mode de liaison de l'ion zirconium soit comme zirconium tétravalent ($Zr^{4+}$), soit comme zirconyle $(ZrO)^{2+}$, les proportions dans lesquelles se fait le mélange et le pH étant les facteurs qui déterminent la liaison de l'ion zirconium comme zirconium tétravalent ($Zr^{4+}$) ou comme zirconyle $[(ZrO)^{2+}]$.

En général les précipités se trouvent à l'état de gels amorphes.

Stumper et Mettelock[1] ont montré que, en présence d'un grand excès d'ions zirconium ou zirconyle, c'est le phosphate acide de zirconyle qui se forme et un grand excès d'ions de phosphate mène à la formation du phosphate acide de zirconium. Le premier se transforme, à la calcination, en pyrophosphate de zirconyle $[(ZrO)_2P_2O_7]$ et le second en pyrophosphate de zirconium $[ZrP_2O_7]$.

La précipitation du phosphate acide de zirconyle est quantitative et le produit de réaction est très unitaire. En partant de ces observations les auteurs [1] ont mis au point une méthode de dosage gravimétrique de l'ion phosphate sous forme de pyrophosphate de zirconyle. Nous sommes arrivés aux mêmes conclusions et nous avons donné dans un travail antérieur [2] une nouvelle variante de dosage gravimétrique de l'ion phosphate comme pyrophosphate de zirconyle.

---

[1] R. Stumper et P. Mettelock, *Bull. Soc. chim. France*, **1947**, 674.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier le comportement du phosphate acide de zirconium et du phosphate acide de zirconyle pendant leur transformation dans les pyrophosphates correspondants lors de la calcination.

Le pyrophosphate de zirconium est connu depuis longtemps, étant obtenu par la calcination du phosphate acide de zirconium, précipité dans un milieu acide, en présence d'un excès d'ions phosphate. A l'aide de l'analyse thermogravimétrique, Duval [3] a montré que la perte en eau et la transformation en pyrophosphate de zirconium s'achève entre 850 et 880°. Levi et Peyronel [4] ont déterminé la structure cristalline du pyrophosphate de zirconium, comme étant cubique à faces centrées ($a = 8{,}20 \pm 0{,}01$ Å). Ces déterminations concordent avec celles effectuées plus tard par Burdese et Borlera [5] ($a = 8{,}256$ Å).

Le pyrophosphate de zirconyle obtenu d'après la méthode de Stumper et Mettelock [1] a été soumis à l'analyse thermogravimétrique par Dupuis et Duval. [6] Dans le présent travail, ainsi que dans le traité du Duval, [7] on montre que la perte en poids cesse au-dessus de 595° et qu'il n'y a plus de perte jusqu'à 1050°. Harrison et ses collaborateurs [8] ont indiqué, à l'aide de l'analyse röntgénographique, que le pyrophosphate de zirconium se transforme à 1500° en pyrophosphate de zirconyle, phénomène accompagné par une certaine perte en pentoxyde de phosphore. Le pyrophosphate de zirconyle est très stable jusqu'à 1700°. Burdese et Borlera [5] ont déterminé röntgénographiquement deux formes cristallines $\alpha$ et $\beta$ du pyrophosphate de zirconyle pour lesquels ils ont calculé aussi les distances interréticulaires *d*, la forme $\alpha$ étant obtenue par la calcination du pyrophosphate de zirconyle, à une température supérieure à 1150° et la forme $\beta$, à une température inférieure à 1150°. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est irréversible.

## MODE DE TRAVAIL

Le phosphate acide de zirconyle a été synthétisé d'après la méthode que nous avons proposée auparavant pour le dosage quantitatif de l'ion phosphate [2].

Une solution diluée de phosphate alcalin est précipitée, à l'ébullition, par trois fois la quantité stœchiométrique nécessaire de solution diluée de chlorure de zirconyle, dans un milieu fortement acide (acide azotique 6 N), salifié avec de l'azotate d'ammonium (7—8 %). (Exemple : 10 ml de solution 0,1 M phosphate secondaire de sodium, 30 ml d'acide azotique conc., 30 ml d'eau, 7—8 g d'azotate d'ammonium et 30 ml de solution 0,1 M chlorure de zirconyle). On laisse se déposer pendant au moins deux heures et après le précipité est filtré, lavé à une solution 5 % d'azotate d'ammonium et d'eau et séché à 100° *in vacuum* sur du pentoxyde de phosphore, pendant 48 heures dans un appareil d'Abderhalden.

---

[2] D. Macarovici et L. Beldeanu, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

[3] C. Duval, « Inorganic Thermogravimetric Analysis », Sec. Ed., Elsevier—Amsterdam—Londres — New York, 1963, p. 450.

[4] G. R. Levi et G. Peyronel, *Z. Krist.*, **92**, 190 (1935).

[5] A. Burdese et M. Lucco Borlera, *Atti Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*, **94**, 97 (1959—60); *Chem. Abstr.*, **60**, 5049h (1964).

[6] T. Dupuis et C. Duval, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 256 (1950); *Chem. Abstr.*, **44**, 10580*i* (1950).

[7] C. Duval « Inorganic Thermogravimetric Analysis », Sec. Ed., Elsevier — Amsterdam — Londres — New York, 1963, p. 243.

[8] D. E. Harrison, H. A. Mc Kinstry et F. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **37**, 277 (1954); *Chem. Abstr.*, **48**, 8505*f* (1954).

La précipitation du phosphate acide de zirconium a été faite identiquement, la seule différence étant l'inversion des proportions des ions phosphate et zirconyle. Dans l'exemple cité on a utilisé 10 ml de solution 0,1 M de chlorure de zirconyle et 30 ml de solution 0,1 M de phosphate secondaire de sodium.

Le séchage dans les conditions décrites a eu le but d'amener les substances à un poids constant.

Afin d'étudier le comportement des phosphates pendant la calcination nous avons utilisé les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle effectuées à l'aide des installations semi-automatiques de type Paulik-Erdely.

Les analyses spectrales en IR ont été faites au moyen d'un spectrographe UR 10 Zeiss-Jéna en pastilles de bromure de potassium et les analyses röntgénographiques, d'après la méthode de Debye-Scherrer, dans un appareil «TuR» M 60 Dresden à l'anticatode de cuivre.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

*Analyse thermogravimétrique.* Le phosphate acide de zirconyle soumis à l'analyse thermogravimétrique présente une perte en poids de 13,41 % jusqu'à 600°, en arrivant à 13,98 % à 1000°. On peut observer dans la figure 1 (ligne continue) que la perte en poids a lieu continuellement entre 100 et 600°.

Le phénomène pourrait être décrit par l'équation (1)

$$2[ZrO(HPO_4).H_2O] = [(ZrO)_2P_2O_7] + 3H_2O \qquad (1)$$

La perte en poids calculée d'après l'équation (1) est de 13,28 %, cette valeur étant en bonne concordance avec les déterminations pratiques.

Le phosphate acide de zirconium perd jusqu'à 600° 8,98 % et jusqu'à 1000° 9,90 % (fig. 1, ligne pointillée). D'après les calculs l'équation qui représente le phénomène serait

$$2[Zr(HPO_4)_2 1/2\, H_2O] = 2ZrP_2O_7 + 3H_2O \qquad (2)$$

La valeur de la perte en poids calculée, due à l'élimination de l'eau, est de 9,24 %. La concordance avec les déterminations pratiques est aussi bonne.

Qualitativement, les résultats correspondent aux données de Duval.[3,6,7]

*Analyse thermodifférentielle.* Les courbes des analyses thermodifférentielles sont données dans la figure 2.

Les deux phosphates présentent un effet endothermique, pas trop intense mais très élargi entre 100 et 600°, qui correspond à la perte en eau, mis en évidence aussi par l'analyse thermogravimétrique.

Le phosphate acide de zirconyle qui se transforme en pyrophosphate de zirconyle [$(ZrO)_2P_2O_7$] subit à 915° un phénomène qui donne naissance à un effet exothermique très fort. Similairement, le phosphate

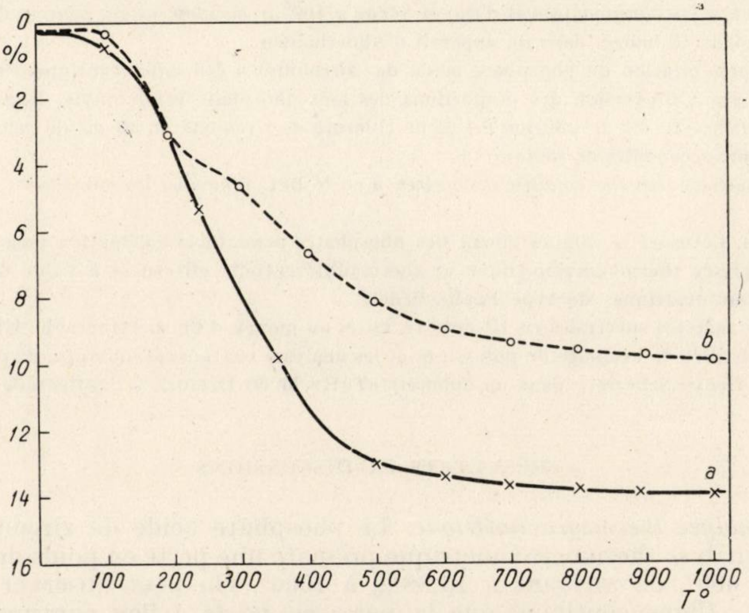


Fig. 1. — Courbes de l'analyse thermogravimétrique :

*a*, phosphate de zirconyle ; *b*, phosphate de zirconium.

acide de zirconium qui se transforme en pyrophosphate de zirconium [$ZrP_2O_7$] subit ce phénomène à 955°.

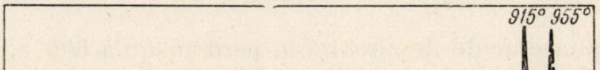


Fig. 2. — Courbes de l'analyse thermodifférentielle :

*a*, phosphate de zirconyle ; *b*, phosphate de zirconium.

Pour mettre en évidence l'existence des deux effets on a fait l'analyse thermodifférentielle d'un mélange 1 : 1 des deux phosphates. On remarque

que les effets endothermiques à 100–600° se superposent, mais les deux effets exothermiques sont nettement différenciés (fig. 3).

Les courbes mettent en évidence le fait qu'il y a deux substances différentes ayant des comportements similaires.

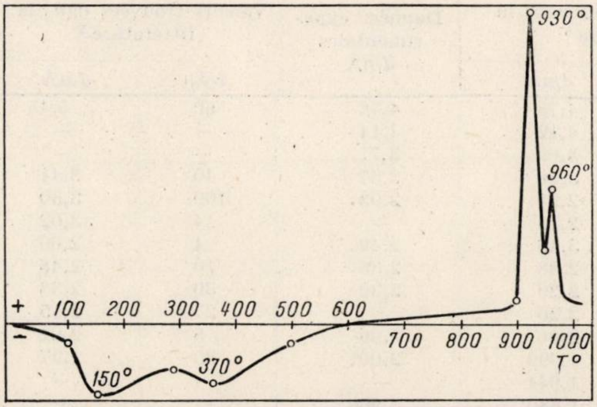


Fig. 3. — Courbe de l'analyse thermodifférentielle du mélange de phosphate de zirconyle-phosphate de zirconium (1 : 1).

Dans les deux cas les effets exothermiques ayant lieu sans perte ou gain de poids peuvent être attribués à des transformations d'état physique, à savoir transformations polymorphes d'un état cristallin à un autre ou d'un état amorphe à un état cristallin.

*Analyse röntgénocristallographique.* Pour établir la nature des transformations exothermiques ayant lieu à 915°, respectivement à 955°, on a fait appel à l'analyse röntgénocristallographique.

Les deux substances ont été analysées à la température de la chambre, après avoir été calcinées pendant dix minutes à 600° 800° et 1100°.

A l'exception des échantillons calcinés à 1100° toutes les autres preuves présentent des spectres caractéristiques des substances amorphes, c'est-à-dire des zones diffuses, sans lignes.

Les deux échantillons calcinés à 1100° présentent des spectres caractéristiques des structures cristallines et nettement différenciés.

Dans le tableau 1 sont données les valeurs des distances interréticulaires *d* calculées et par comparaison, les valeurs pour les mêmes distances *d* calculées par Burdese et Borlera [5]. La concordance est bonne. Les pyrophosphates obtenus sont le pyrophosphate de zirconium, dans le cas où la précipitation est exécutée avec un grand excès d'ions phosphate, et respectivement le pyrophosphate de zirconyle, quand il y en a un excès d'ions zirconyle.

Entre 800° et 1100° a lieu la transformation de l'état amorphe en structure cristalline.

*Tableau 1*

**Valeurs *d/n* (Å) des substances calcinées à 1100°**

| Pyrophosphate de zirconium ($ZrP_2O_7$) | | | Pyrophosphate de zirconyle $\beta[(ZrO)_2P_2O_7]$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeurs trouvées dans la littérature [5] | | Données expérimentales $d/n$Å | Valeurs trouvées dans la littérature [5] | | Données expérimentales $d/n$Å |
| $I/I_0$ | $d/n$Å | | $I/I_0$ | $d/n$Å | |
| 30 | 4,75 | 4,78 | 60 | 5,45 | 5,50 |
| 100 | 4,12 | 4,14 | — | — | 4,12 |
| 32 | 3,69 | 3,71 | — | — | 3,63 |
| 28 | 3,36 | 3,37 | 40 | 3,41 | 3,42 |
| 31 | 2,91 | 2,93 | 100 | 3,30 | 3,30 |
| 2 | 2,75 | — | 14 | 3,02 | 3,01 |
| 33 | 3,48 | 2,49 | 4 | 2,69 | 2,69 |
| 8 | 2,38 | 2,38 | 10 | 2,48 | 2,49 |
| 4 | 2,29 | 2,30 | 30 | 2,33 | 2,34 |
| 2 | 2,20 | — | 27 | 2,15 | 2,15 |
| 5 | 2,06 | 2,06 | 5 | 2,01 | — |
| 6 | 1,999 | 2,001 | 25 | 1,97 | 1,970 |
| 2 | 1,944 | — | — | — | 1,892 |
| 14 | 1,880 | 1,900 | — | — | 1,866 |
| 22 | 1,844 | 1,850 | 5 | 1,77 | 1,768 |
| 2 | 1,800 | — | 5 | 1,74 | — |
| 1 | 1,758 | — | 5 | 1,69 | 1,705 |
| 16 | 1,685 | 1,685 | 5 | 1,66 | — |
| 1 | 1,658 | — | 25 | 1,64 | 1,648 |
| 1 | 1,618 | — | 8 | 1,60 | 1,607 |
| 22 | 1,578 | 1,578 | — | — | 1,581 |
| 3 | 1,532 | — | — | — | 1,536 |
| 2 | 1,507 | — | — | — | 1,479 |
| 9 | 1,458 | 1,458 | — | — | 1,409 |
| 1 | 1,437 | 1,431 | — | — | 1,384 |
| 10 | 1,395 | — | — | — | 1,322 |
| 11 | 1,375 | 1,375 | — | — | 1,305 |
| 1 | 1,337 | 1,331 | | | |
| 1 | 1,306 | 1,301 | | | |
| 1 | 1,275 | — | | | |
| 7 | 1,259 | 1,258 | | | |

*Analyse en IR.* Sur les mêmes échantillons sur lesquels a été faite l'analyse röntgénographique on a enregistré aussi les spectres d'absorption en IR dans le domaine de 1400 à 700 $cm^{-1}$ où se trouvent les bandes caractéristiques des phosphates.

Le phosphate de zirconyle non calciné présente une bande assez large avec un maximum à 1020 – 1010 $cm^{-1}$ (fig. 4*a*). Le même phosphate, calciné à 600°, présente le maximum à 1070–1060 $cm^{-1}$ mais la bande a une tendance d'élargissement vers 950 $cm^{-1}$ (fig. 4*b*). A 800° le maximum de la bande est à 1070–1060 $cm^{-1}$ et à $\sim$ 980 $cm^{-1}$ (fig. 4*c*) apparaît une épaule peu marquée. L'échantillon calciné à 1100°, le pyrophosphate de zirconyle cristallin, présente des bandes d'absorption aux maximums à 1120 $cm^{-1}$, avec une épaule à 1150 $cm^{-1}$, 1045–1015 $cm^{-1}$ et à 955 $cm^{-1}$ caractéristiques respectivement pour les liaisons P=O, $PO_3^-$ et P–O–P.

Le phosphate de zirconium non calciné présente une bande d'absorption avec un maximum à 1110—1100 $cm^{-1}$ (fig. 4*e*). Les spectres des échantillons calcinés à 600° et 800° présentent des bandes élargies vers 900 $cm^{-1}$ avec des épaules entre 1000—950 $cm^{-1}$ (fig. 4*f*, *g*). Le pyrophosphate de zirconium cristallin, calciné à 1100°, a deux bandes, une bande large entre 1220 et 1170 $cm^{-1}$, avec un maximum à 1110 $cm^{-1}$, et la deuxième à 975 $cm^{-1}$ (fig. 4*h*). La bande caractéristique pour la liaison P—O—P est celle de 975 $cm^{-1}$.

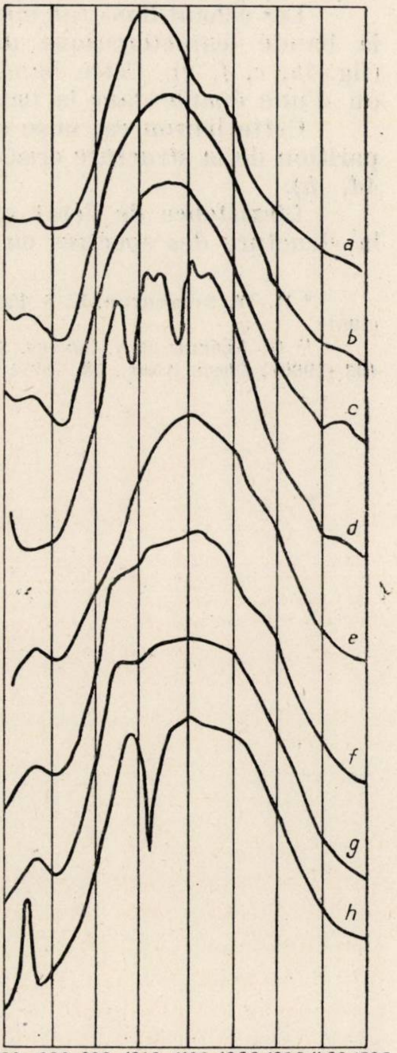


Fig. 4. — Spectres en IR : *a*, phosphate de zirconyle non calciné ; *b*, calciné à 600° ; *c*, à 800° ; *d*, à 1100° ; *e*, phosphate de zirconium non calciné ; *f*, calciné à 600° ; *g*, à 800° ; *h*, à 1100°.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'analyse röntgénographique a vérifié le fait que la modification des conditions de précipitation, en ce qui concerne les proportions des réactants, conduit à la formation de deux phosphates différents. Ces phosphates se transforment par calcination en pyrophosphates de zirconyle, respectivement de zirconium.

Dans le cas de deux substances l'analyse thermogravimétrique indique que pratiquement les pertes en poids cessent au-delà de 600°. On pourrait croire que les pyrophosphates considérés se sont déjà formés.

L'analyse röntgénographique-cristallographique montre que du point de vue structurel les substances restent amorphes même à 800°.

L'apparition d'une structure cristalline a lieu entre 800° et 1100°.

A l'aide de l'analyse thermodifférentielle on a établi que le passage de l'état amorphe à l'état cristallin a lieu à 915° pour le pyrophosphate de zirconyle [$(ZrO)_2P_2O_7$] et à 955° pour le pyrophosphate de zirconium [$ZrP_2O_7$].

L'apparition de la structure cristalline est associée avec un assez fort dégagement de chaleur. Le contenu d'énergie d'un état amorphe étant plus élevé que l'état cristallin correspondant, le dégagement de chaleur lors de la formation du réseau cristallin est explicable.

Le fait que du point de vue structurel l'état amorphe se maintient à des températures assez élevées justifie le comportement comme échangeur d'ions, observé même dans le cas des phosphates de zirconium et de zirconyle calcinés à des températures allant jusqu'à 800°.[9,10]

A l'aide de l'analyse en IR on a poursuivi la formation de la liaison P—O—P pendant la calcination.

Les échantillons calcinés à 600° et 800° ne présentent pas clairement la bande caractéristique de la liaison P—O—P—($\sim$980—950 cm$^{-1}$) (fig. 4*b*, *c*, *f*, *g*). Cette bande apparaît sous forme d'un élargissement ou d'une épaule dans la bande large de la liaison $PO_4^{-3}$.

Cette liaison est mise en évidence nettement seulement après l'apparition de la structure cristalline (les échantillons calcinés à 1100° — fig. 4*d*, *h*).

L'existence de l'état amorphe est la seule explication possible de la structure des spectres en IR des substances calcinées à 600 et 800°.

---

[9] R. W. Stoughton, U. S. Patent 2 970 035, janvier 31 1961 ; *Chem. Abstr.*, **55**, 11137c (1961).

[10] G. Alberti et A. Contes, *Studi Ric. Div. Geomineraria, Comit. Nazl., Ric. Nucl.*, **3** 433 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **58**, 7397c (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1359 – 1363 (1968)

# RADIOACTIVATION ANALYSIS OF THE INORGANIC IONS OF SEVERAL TEXTILE FIBERS

T. NĂŞCUŢIU and C. PENCEA

Institute for Atomic Physics
P. O. Box 35, Bucharest

*Received January 20, 1968*

By using a thermal neutron radioactivation method the inorganic ions of teron, relon, melana and polypropylene synthetic fibers were determined. Both non-destructive and destructive analyses were carried out. In the latter case the paper chromatography was used as a chemical separation method.

The inorganic ions held in textile synthetic fibers either during the chemical processing or during the mechanical treatment play an important role with regard to their qualities. It is just enough, we think, to remind the difficulties produced by them when dyeing the fibers.

The small content, only a few p.p.m., of the inorganic ions in the textile fibers makes their determination difficult. A suitable method for their determination seems to be the radioactivation analysis by using thermal neutrons. By using such a method amounts as low as $10^{-6}-10^{-12}$g of inorganic ions could be determined, its sensitivity depending on the element to be determined and the irradiation conditions.

Up to the present the radioactivation analysis was used for the identification of the inorganic ions in several American synthetic fibers, wool and cotton, [1] in polymers [2] and polyesther fibers. [3] Bate and Healy [4] determined the inorganic ions in wool, and Monnier *et al.* [5] determined manganese in nylon. A review on the use of the radioactivation analysis in textile field was recently published by H. Glubrecht. [6]

In the present paper the inorganic ion content of four synthetic fibers i.e. relon, teron, melana and polypropylene was analysed. Both non-destructive i.e. irradiation and radioactivity measurements and destructive analyses i.e. chemical processing using the paper chromatography technique for the separation of ions were carried out.

---

[1] A. A. Armstrong and H. A. Rutherford, NCSC–2477–1, November 1, 1960.

[2] K. Vatanabe, *J. Soc. Rub. Industr. Jap.*, **37**, 951 (1964).

[3] E. Stanciu-Stoian, "Cercetări în domeniul distrucţiei fibrelor poliesterice prin radiaţii nucleare.", Thesis, Jassy, 1964.

[4] L. C. Bate and N. B. Healy, "8th Conf. Anal. Chem. Nucl. Technol. Gottlinburg", Tenn., Oak Ridge, 1964.

[5] D. Monnier, W. Haerdi, E. Loepfe and J. Meyer, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters, Hyg. Schweiz*, **56**, 292 (1965).

[6] H. Glubrecht in "Anwendung radioaktiver Isotope in der Textilforschung und Technik", Thiemig-Taschenbuch, No 9, Munich.

## EXPERIMENTAL

1 g. of each fiber was weighed in quartz tubes and irradiated at neutron fluxes ranging from $10^{11}$ up to $10^{13}$ n/cm$^2$.s, in the nuclear reactor of the Institute. The radioactivity measurements were carried out by using a 400 channels SA-400 amplitude analyser provided with a 4 × 2.5 cm NaI (Tl) crystal.

The paper chromatography runs were carried out in a Chropa box by using a Whatman No 1 paper and the following solvents :

— methanol—10N HCl (1 : 1)
— ethanol—4N $HNO_3$ (2 : 1)
— iso-butanol — 6 N HCl (1 : 1)

The $R_F$ - values of 60 inorganic ions in the mentioned above solvents are given in the papers. [7-9]

## RESULTS

In the case of the non-destructive analyses the following conditions of irradiation were used :

— 10 minutes for a flux of $3 \times 10^{11}$n/cm$^2$.s
— 10 hours for a flux of $10^{13}$n/cm$^2$.s.
and 1 week for a flux of $10^{13}$n/cm$^2$.s.

When using short time irradiations the short lived isotopes were determined. The radioactivity measurements were made 15 minutes after the end of the irradiation. To follow the decay of radioactivities, gamma spectra at different time intervals were taken. The spectra indicated the presence in the fibers of the following radioisotopes :

$$^{51}\mathrm{Ti}(t_{1/2}= 5.8\ \mathrm{min.}),\ ^{38}\mathrm{Cl}(t_{1/2} = 37.3\ \mathrm{min.}),\ ^{86}\mathrm{Mn}(t_{1/2} = 2.58\ \mathrm{h}),$$
$$^{24}\mathrm{Na}(t_{1/2} = 15.0\ \mathrm{h})\ \text{and}\ ^{122}\mathrm{Sb}(t_{1/2} = 2.74\ \mathrm{d}).$$

When using 10 hours irradiations medium lived isotopes can be determined. The spectra were taken about 12—16 hours after the end of the irradiation. The obtained results are shown in figures 1—4. An analysis of these spectra reveals the presence in the samples of two radioisotopes i.e. $^{24}$Na(15.0 h) and $^{122}$Sb (2.74 d).

To investigate the long lived isotopes the samples were irradiated for one week and the gamma spectra taken not earlier than one week after the end of the irradiation. By studying the gamma spectra the following radioisotopes were found: $^{86}\mathrm{Rb}\,(t_{1/2} = 18.7\ \mathrm{d})$, $^{59}\mathrm{Fe}\,(t_{1/2} = 45\ \mathrm{d})$, $^{124}\mathrm{Sb}(t_{1/2} = 60\ \mathrm{d})$ and $^{110m}\mathrm{Ag}\ (t_{1/2} = 253\ \mathrm{d})$.

The results of the non-destructive tests have been confirmed by using a paper chromatography technique for the chemical analysis of the

---

[7] T. NĂȘCUȚIU, *Rev. Roum. Chim.*, **9**, 273 (1964).
[8] T. NĂȘCUȚIU, *Rev. Roum. Chim.*, **10**, 989 (1965).
[9] T. NĂȘCUȚIU, *Studii Cercetări Chim. Acad. R. S. România*, **13**, 441 (1965).

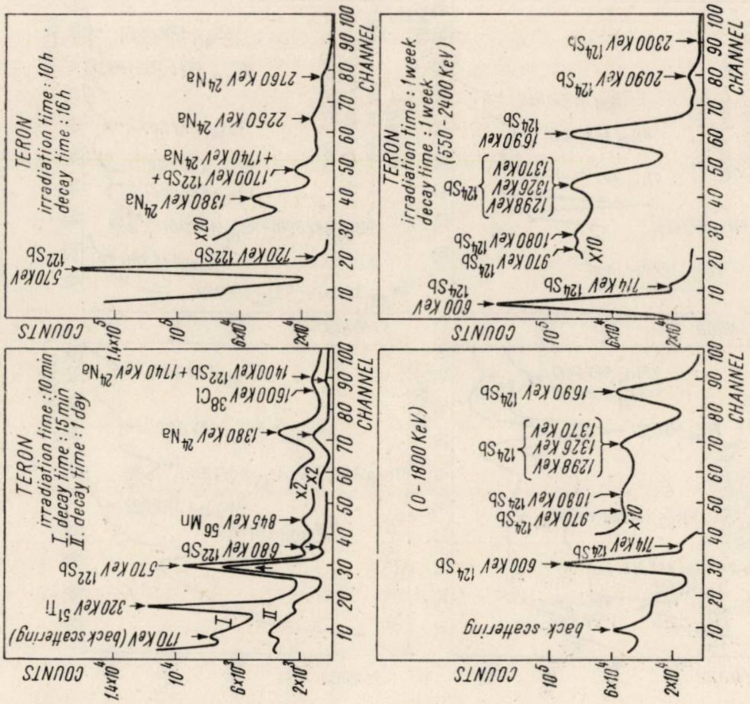


Fig. 1. — Gamma spectra of irradiated teron.

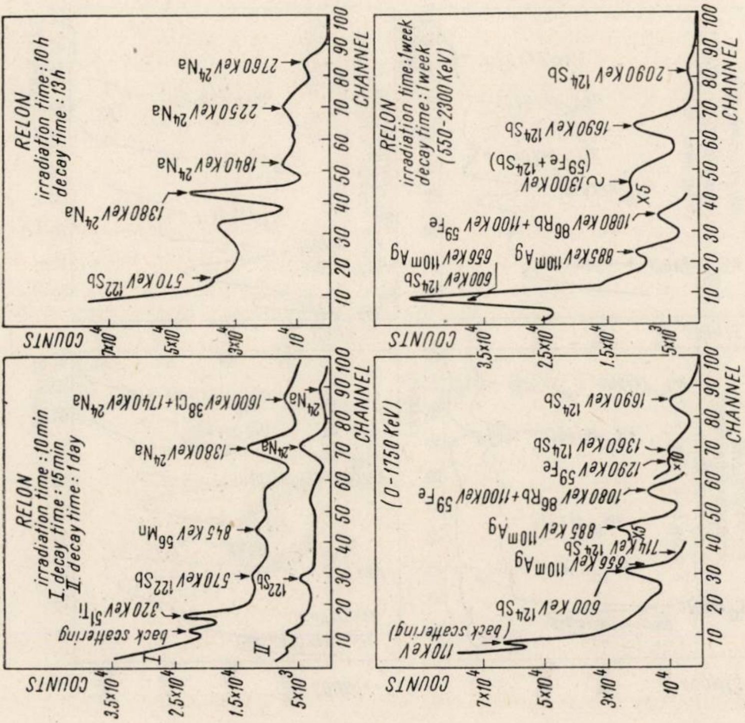


Fig. 2. — Gamma spectra of irradiated relon.

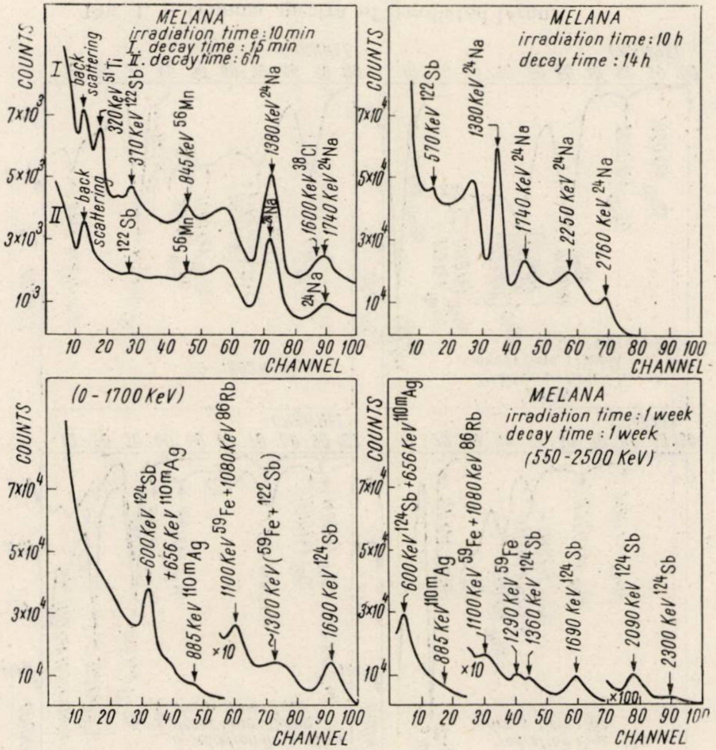


Fig. 3. — Gamma spectra of irradiated melana.

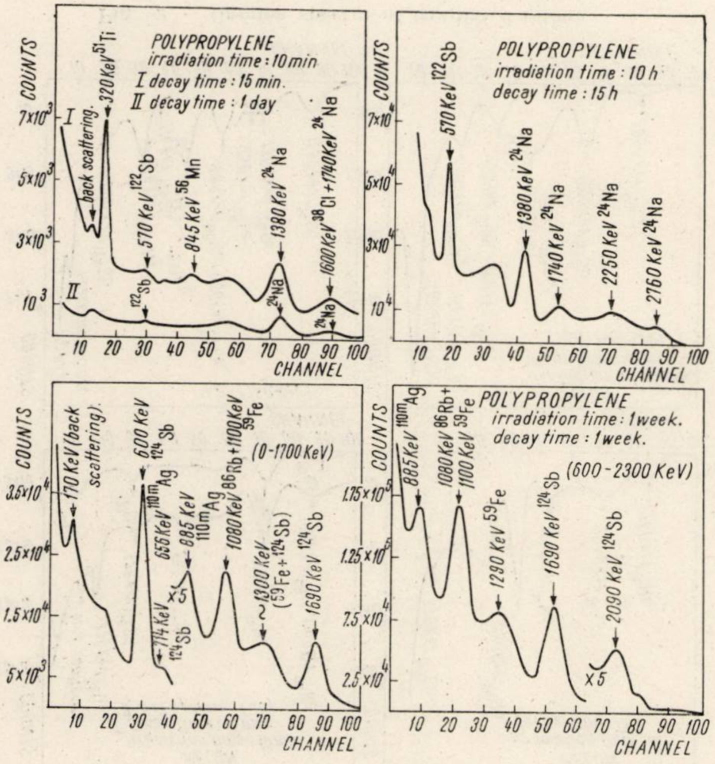


Fig. 4. — Gamma spectra of irradiated polypropylene.

samples irradiated for one week. In this case the irradiated sample was ashed in a porcelain crucible, the residue dissolved in concentrated HCl, evaporated to dryness and taken up in 0.1 ml 4N HCl. A 20 mm$^3$ aliquot of the obtained solution was then separated by paper chromatography using the solvents mentioned above. After the chromatographic runs were completed the chromatograms were dried out and the distribution of radioactivities determined.

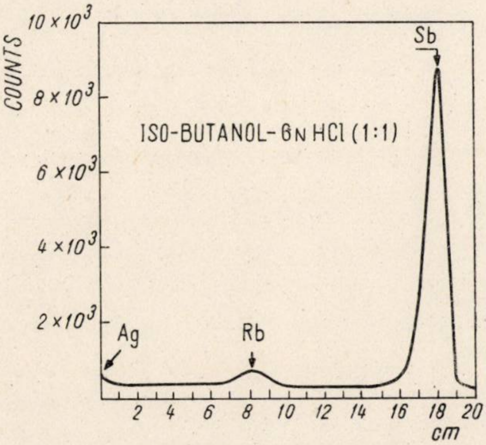


Fig. 5. — Distribution of radioactivity along the chromatogram obtained for irradiated relon.

Three radioactive spots were identified on the chromatograms having the following $R_F$-values :

$R_F = 0$, $R_F = 0.33$ and $R_F = 0.76$ in methanol — 10N HCl (1 : 1)

$R_F = 0$, $R_F = 0.30$ and $R_F = 0.58$ in ethanol — 4N $HNO_3$ (2 : 1)

and

$R_F = 0$, $R_F = 0.43$ and $R_F = 0.91$ in iso-butanol — 6N HCl (1 : 1).

The distribution of radioactivity along the chromatogram obtained in the iso-butanol solvent is shown in figure 5. The radioactive spots have been cut and analysed by a gamma spectrometer. Both the obtained spectra and the $R_F$-values of the radioactive spots confirmed our previous conclusions regarding the identity of the radioisotopes drawn on the basis of a non-destructive analysis.

The quantitative determinations were accomplished by comparing the radioactivity of the fiber sample with that of the standards consisting of known amounts of the elements present in fiber, the sample and the standard being irradiated and processed identically. These quantitative determinations indicated the following amounts of impurities in 1 g of fiber : $1 \times 10^{-6} \pm 12\%$ g Sb, $3.10\% \pm 10\%$ g Na, $5 \times 10^{-7} \pm 15\%$ g Cl, $2 \times 10^{-7} \pm 12\%$ g Ag ; Ti, Rb, Mn less than $10^{-8}$ g.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1365–1369 (1968)

# DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS DE $Na_2CrO_4$ ET DE $Na_2Cr_2O_7$ DANS LE PROCESSUS DE FABRICATION PAR LA RÉFLEXION DES RADIATIONS β

GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie,
Filiale de Cluj, 59, str. Donath

*Reçu le 18 décembre*

On a établi que, entre l'intensité des radiations β-reflétés et la concentration des solutions de $Na_2CrO_4$ et de $Na_2Cr_2O_7$, il existe une dépendance linéaire. Sur ces comportements on a élaboré une méthode rapide d'analyse des solutions de $Na_2CrO_4$ et $Na_2Cr_2O_7$ pures, en utilisant les courbes étalon. L'erreur de la méthode est de ± 1,22 % pour les solutions de $Na_2Cr_2O_7$, dans le domaine de concentration de 115–791 g/l, et de ±2–0,6 %, dans le domaine de 20–350 g/l, pour les solutions de $Na_2CrO_4$. On a établi à la fois que la détermination du $Na_2CrO_4$ est possible en présence du $Na_2SO_4$ dans des concentrations inférieures à 2,5 %. Pour des concentrations supérieures du $Na_2SO_4$ on doit faire les corrigés pour le fond de radiations reflétées par celles-ci. La méthode est rapide, simple et peut être utilisée en vue d'un contrôle continu et automatique du processus de fabrication du $Na_2CrO_4$, du $Na_2Cr_2O_7$ et implicitement du $K_2Cr_2O_7$.

La méthode d'analyse par la réflexion des radiations β a démontré son utilité dans l'analyse rapide de certains systèmes solides et de quelques solutions, justifiant ainsi les recherches pour son développement et perfectionnement.

Parmi les travaux parus dans la littérature, nous n'y ferons mention que d'une partie, à savoir ceux concernant nos recherches sur l'analyse des solutions de NaOH pur et en mélange avec du NaCl,[1] l'analyse des solutions de $CuSO_4$ pur et en mélange avec du $H_2SO_4$,[2] l'analyse des solutions de $H_2SO_4$,[3] l'analyse des solutions de $UO_2(NO_3)_2$ pur et en présence d'autres azotates métalliques[4,5] et ainsi de suite.

---

[1] Gh. Marcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **8**, 107 (1963).

[2] Gh. Marcu et L. Ciora, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **11**, 125 (1966).

[3] Gh. Marcu et F. Tolea, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **11**, 7 (1966).

[4] Gh. Marcu, F. Tolea et V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **12**, 51 (1967).

[5] Gh. Marcu, F. Tolea et V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 653 (1967).

En outre, nous mentionnons le fait que le phénomène de réflexion des radiations β est employé à présent aussi comme indicateur externe dans le titrage radiométrique. [6,7]

La méthode d'analyse par la réflexion des radiations β, d'une rapidité et d'un précision satisfaisantes, présente particulièrement l'avantage d'une automatisation facile.

Les succès enregistrés jusqu'à présent par cette méthode dans l'analyse chimique nous ont décidés à l'essayer dans le cas de la détermination rapide de la concentration du $Na_2CrO_4$ et du $Na_2Cr_2O_7$ pures de même que, du $Na_2CrO_4$, en présence du $Na_2SO_4$. On a cherché cependant d'établir un procédé automatique d'analyse continue de ceux-ci dans le processus de fabrication. Nous signalons qu'il existe, à propos de la détermination du chrome dans ses solutions par la réflexion des radiations β, une indication concernant sa détermination sous forme de $Cr_2O_3$ dans l'industrie du tannage. [8]

### PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Il est déjà connu que la réflexion des radiations β dépend d'une série de facteurs qui caractérisent le matériel reflétant tels que : la composition et la structure de la surface, [9] le numéro d'ordre $\overline{Z}$ des composants qui forment ce matériel, [10] épaisseur du matériel, [11] à côté des facteurs qui tiennent à la nature du matériel, telle la dépendance de l'intensité de la réflexion des radiations β aussi des paramètres qui caractérisent la source de radiations utilisée : type d'isotope, l'énergie des radiations β émises, la géométrie de la source et la position vis-à-vis de l'épreuve à analyser.[11,12] Parmi les paramètres mentionnés le rôle essentiel revient au numero d'ordre $\overline{Z}$ du matériel reflétant. Dans le cas de certaines substances composées, de certains alliages ou des solutions on peut parler d'un numéro d'ordre moyen $\overline{Z}$. Pour les solutions, ce numéro d'ordre moyen $\overline{Z}_{\text{sol}}$, peut être calculé à l'aide de la relation

$$\overline{Z}_{\text{sol}} = \frac{C_{\text{AmBn}} \cdot \overline{Z}_{\text{AmBn}} + (100 - C_{\text{AmBn}})\,\overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}}{100}$$

où $C_{\text{AmBn}}$ — représente la concentration en pour-cent du composant dissous, AmBn, et $\overline{Z}_{\text{AmBn}}$—représente le numéro d'ordre moyen de celui-ci, calculé à l'aide de la relation

$$\overline{Z}_{\text{AmBn}} = \frac{mP_A \cdot Z_A + nP_B \cdot Z_B}{mP_A \cdot + nP_B}$$

où $P_A$ et $P_B$ sont les masses atomiques des éléments $A$ et $B$ et $Z_A$ et $Z_B$ les numéros d'ordre de ceux-ci ; $m$ et $n$ représentent les coefficients atomiques des éléments $A$ et respectivement $B$.

---

[6] J. Tölgyessy, V. Jesenak et L. Braun, Radiochem. methody, Anal. Proc. Symp., Salzbourg, Autriche, **2**, 199 (1964).

[7] V. Krivan, *Chem. Zvesti*, **18**, 872 (1964).

[8] D. Sipos, *Kolorisztikai Ertesito*, **4**, 209 (1963).

[9] S. Berk, *Mater. Evaluation*, **24**, 309 (1966).

[10] V. Krivan, *Chem. Zvesti*, **19**, 737 (1965).

[11] S. Allan, J. Kohen et K. F. Koral, (NASA) ; A. E. C. Accession No 29 441. Rept. No NASA-TN-D-2782, Avail C. F. S. T. I., 34 (1965).

[12] Š. Varga, P. Lukač et J. Klas, Sbornic Prac. Chemicky Faculty (Slovenskej), *Skloy Tecnicky*, **69** (1963).

A la base des méthodes d'analyse par la réflexion des radiations β se trouve la dépendance linéaire entre la grandeur de l'intensité des radiations β-reflétées ($\Lambda_{\text{refl}}$) et $\overline{Z}_{\text{sol}}$, respectivement $C_{\text{sol}}$.

## MODE DE TRAVAIL

La surface de la solution à analyser (1) a été soumise à l'irradiation par un fascicule de radiations β, émis par une source circulaire (2) de $Tl^{204}$ à l'activité de 15 mCi. La source a été bien écranée (3) dans la direction du détecteur de manière que celui-là n'enregistre qu'un petit fond de radiation (figure 1).

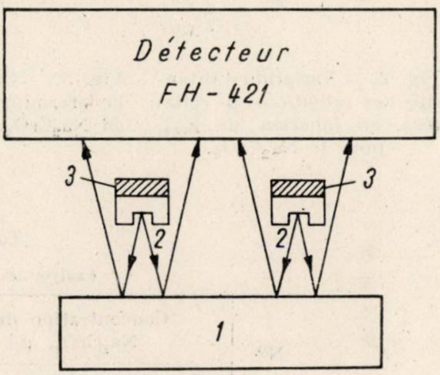


Fig. 1. — Montage utilisé à la mesure de l'intensité des radiations β reflétées.

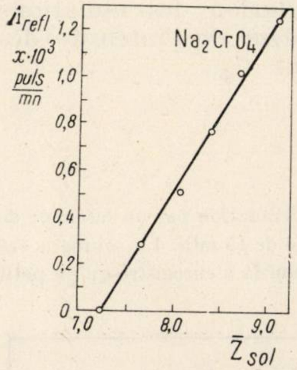
L'intensité des radiations β-reflétées a été enregistrée à l'aide d'un détecteur de scintillation FH-421 connecté à une installation de mesure FH-49, produite par la firme Frieseke-Hoepfner, et les résultats ont été lus à l'aide d'un enregistreur FH-449 en puls/mn.

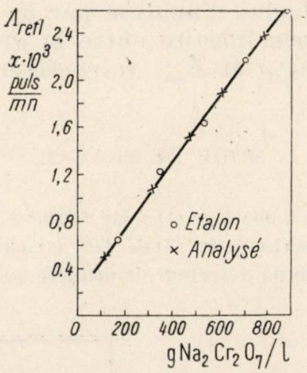
## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A l'aide des solutions de $Na_2CrO_4$ et $Na_2Cr_2O_7$ de concentration bien établie, on a tracé les courbes étalon $\Lambda_{\text{refl}} = f(\overline{Z}_{\text{sol}})$ et $\Lambda_{\text{refl}} = f(C$, g/l) qui sont reproduites dans les figures 2—4. De l'analyse des courbes étalon on constate qu'il existe une dépendance linéaire entre l'intensité des radiations β-reflétées et la concentration des solutions de $Na_2CrO_4$, respectivement $Na_2Cr_2O_7$, et la pente des courbes est suffisamment grande pour qu'elles puissent être utilisées à la détermination des solutions inconnues. Réellement, en effectuant des expériences sur des épreuves inconnues de solutions de $Na_2CrO_4$ et $Na_2Cr_2O_7$, et en comparant les résultats à ceux obtenues par l'analyse chimique, on constate qu'on peut analyser :

a. Les solutions de $Na_2CrO_4$ au contenu de 20—350 g/l avec une erreur de ± 2—0,6% (tableau 1);

b. Les solutions de $Na_2Cr_2O_7$ au contenu de 115—791 g/l avec une erreur de ± 1,22% (tableau 2).





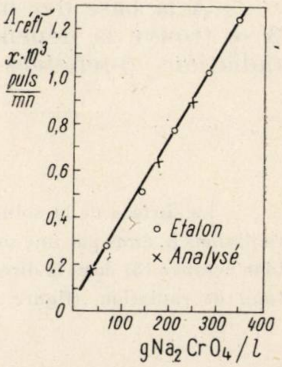


Fig. 2. — Variation d'intensité des radiations β reflétées, en fonction de $\bar{Z}_{sol}$, pour le $Na_2CrO_4$.

Fig. 3. — Courbe étalon pour la détermination de la teneur en $Na_2CrO_4$, $\Lambda_{refl} = f(C, g/l)$.

Fig. 4. — Courbe étalon pour la détermination de la teneur en $Na_2Cr_2O_7$, $\Lambda_{refl} = f(C, g/l)$.

*Tableau 1*

**Analyse des solutions de $Na_2CrO_4$**

| Nº | Concentration du $Na_2CrO_4$, g/l | | $\Lambda_{refl.}$ puls/mn | ε, % |
|---|---|---|---|---|
| | Calculée | Déterminée | | |
| 1 | 20,00 | 19,66 | 103 | −1,80 |
| 2 | 35,08 | 35,80 | 160 | +2,00 |
| 3 | 70,16 | 70,50 | 286 | +0,47 |
| 4 | 175,40 | 175,00 | 640 | −0,22 |
| 5 | 245,56 | 247,00 | 891 | +0,58 |
| 6 | 350,80 | 350,10 | 1245 | −0,20 |

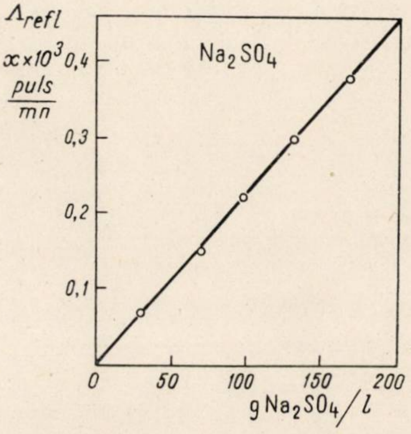
*Tableau 2*

**Analyse des solutions de $Na_2Cr_2O_7$**

| Nº | Concentration du $Na_2Cr_2O_7$, g/l | | $\Lambda_{refl.}$ puls/mn | ε, % |
|---|---|---|---|---|
| | Calculée | Déterminée | | |
| 1 | 115,09 | 113,85 | 490 | −1,08 |
| 2 | 316,51 | 320,00 | 1080 | +1,10 |
| 3 | 527,52 | 532,80 | 1695 | +1,00 |
| 4 | 597,86 | 605,00 | 1905 | +1,22 |
| 5 | 791,28 | 785,00 | 2375 | +0,97 |

Vu que dans le processus technologique de fabrication du $K_2Cr_2O_7$ on obtient comme produit intermédiaire du $Na_2CrO_4$ accompagné par 2–2,5% de $Na_2SO_4$ on a cherché à établir l'influence du $Na_2SO_4$, sur l'intensité de la radiation β-reflétée. Les résultats attestent que le $Na_2SO_4$

augmente l'intensité de la radiation β-reflétée seulement dans les concentrations supérieures à 2,5% (figure 5). Dans la détermination du $Na_2CrO_4$ on doit faire les corrigés pour le fond donné de $Na_2SO_4$, présent dans la solution.



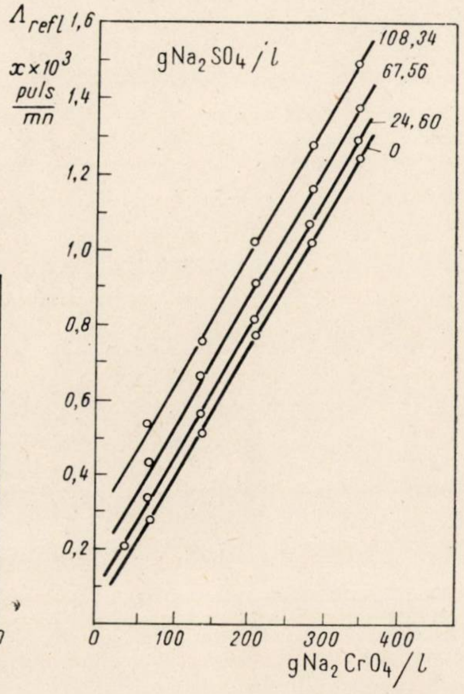


Fig. 5. — Courbe étalon pour la détermination de la teneur en $Na_2CrO_4$, $\Lambda_{refl} = f(C, g/l)$, en présence de quantités variables de $Na_2SO_4$.

La méthode est rapide, simple et peut être utilisée à un contrôle continu et automatique du processus de fabrication des $Na_2CrO_4$, $Na_2Cr_2O_7$ et implicitement du $K_2Cr_2O_7$.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1371–1374 (1968)

# MARQUAGE AU $^{35}S$ DE LA SULFANILAMIDE

C. CHIOTAN et M. SZABO

Institut de Physique Atomique, Bucarest, Şos. Măgurele

*Reçu le 14 février 1968*

On a réussi de marquer la sulfanilamide au $^{35}S$ par échange isotopique, en la chauffant avec du $(NH_4)_2\,^{35}SO_4$, à 170–180°. Le rendement radioactif est d'environ 42%, tandis que le rendement chimique est de 60%. On a essayé d'expliquer le mécanisme de marquage par le $^{35}SO_2$ qui prendrait naissance par la réduction du $(NH_4)_2\,^{35}SO_4$, en présence des produits de décomposition de la sulfanilamide.

Les sulfamides marqués au $^{35}S$ ont trouvé de larges utilisations dans la médecine, grâce à leurs propriétés thérapeutiques connues. Leur marquage a été fait par synthèse, par des méthodes qui comportent d'habitude plusieurs phases intermédiaires et opérations compliquées de séparation et purifications, entraînant la diminution des rendements chimiques et radioactifs.

Pour le marquage au $^{35}S$ de la sulfanilamide (SNA), nous avons cherché une méthode plus simple que celles mentionnées dans la littérature. A cette fin nous sommes partis du fait prouvé expérimentalement que les groupes sulfoniques, attachés aux cycles benzéniques ou naphtaliniques, peuvent être remplacés — dans certains cas — par d'autres groupes identiques, marqués au $^{35}S$, en chauffant avec du $Na_2\,^{35}SO_4$, dans des conditions déterminées, [1,2] quoique dans le cas de la SNA, il ne soit pas question de remplacer le groupe $-SO_3H$, mais le groupe $-SO_2NH_2$.

Pour cela, des mélanges déterminés de SNA et de $(NH_4)_2\,^{35}SO_4$, fermés dans des ampoules en verre, ont été chauffés à 165°, 170° et 180°, c'est-à-dire à la température de fusion de la SNA (165°) et à deux autres températures supérieures, pas trop éloignées de celle-ci, pour éviter la carbonisation de la substance.

Le produit de réaction a été analysé par radiochromatographie sur papier, les résultats obtenus à 170° et 180° étant montrés dans le tableau 1. A 165° on n'a obtenu aucun marquage. Le pour-cent d'échange du groupe $-SO_2NH_2$ non actif avec un autre contenant $^{35}S$ a été calculé

---

[1] E. A. Silov, M. N. Bogdanov et A. E. Silov, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **92**, 93 (1953).

M. N. Bogdanov, Autoreferat Kandidatskoi Disertatzii I. O. X. A. N., S.S.S.R. Ruk. E. A. Silov. Izd. vo A. N. S.S.S.R.

[2] V. F. Grechianovski et N. T. Maleeva, *Zhur. obshchei Khim.*, **36**, 1189 (1966).

de l'activité du spot de la SNA, par rapport à l'activité totale distribuée sur le radiochromatogramme.

Parallèlement, la SNA marquée a été séparée du $(NH_4)_2\ {}^{35}SO_4$ par précipitation de ce dernier avec du Ba $(OH)_2$ et purifiée par recristallisations successives, en obtenant finalement un produit blanc, cristallin, pur, au point de fusion à 165°. Le rendement chimique de séparation a été d'environ 60 %.

*Tableau 1*

**Résultats du marquage au $^{35}S$ de la SNA, par chauffage avec du $(NH_4)_2\ {}^{35}SO_4$ (en pour-cent)**

| Température °C | Proportions molaires SNA / $(NH_{42})\ {}^{35}SO_4$ | Durée de chauffage (h) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 4 | 8 | 10 | 15 | 20 |
| 170° | 100/1 | — | 0,66 | 1,17 | 1,30 | — | — |
| 180° | 10/1 | 1,81 | 5,00 | 25,7 | 35,07 | 30,0 | 27 |
| | 100/1 | 5,25 | 14,8 | 25,8 | 41,9 | 35,0 | 10 |

Pour la comparaison, la SNA a été marquée aussi par synthèse, à partir du Cl $^{35}SO_3H$, lequel a été mis en réaction avec l'acétanilide, donnant le *p*-acétamidobenzène-sulfochlorure, qui, par traitement avec du $NH_4OH$, a donné le *p*-acétamido-benzène-sulfamide. Ce dernier par saponification avec du HCl a donné la SNA marquée au $^{35}S$. [3] Le rendement chimique, ainsi que celui radioactif a été de 25 %.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des mélanges de 100 mg (0,58 mmoles) de SNA avec du $(NH_4)_2\ {}^{35}SO_4$, en proportions molaires différentes, de 10/1 et 100/1, ont été fermés dans des ampoules en verre et chauffés à différents intervalles de temps, à 170°, ou à 180°, conformément aux indications du tableau 1. Pendant le chauffage, le mélange s'est noirci faiblement, comme suite de la décomposition partielle de la SNA, le noircissement étant plus accentué à 180° et aux durées de chauffage plus grandes. Après le refroidissement le contenu des ampoules a été dissous dans l'eau et analysé par radiochromatographie sur papier.

La méthode d'analyse a été mise au point préalablement, en travaillant avec des substances non radioactives, en utilisant du papier Schleicher-Schüll 2040 *a*, et comme solvant un mélange d'acétone et de $NH_4OH$ 25 % conc. 2 : 1, avec lequel on a obtenu pour la SNA les valeurs $R_f = 0{,}90$ et 0,57 pour le $SO_4^{2-}$. Le spot du sulfamide a été identifié d'après la couleur rouge rubis obtenue par traitement avec une solution de $NaNO_2$ 0,1 % et une solution alcoolique de diméthyl-α-naphtylamine 1 %, tandis que celui du $SO_4^{2-}$ a été identifié d'après la couleur bleue sur fond marron, obtenue par traitement successif avec une solution de benzidine 0,5 % et puis avec du $MnO_4K$, 0,5 N.

Les activités β du $^{35}S$ de la SNA et de l'ion $SO_4^{2-}$ après marquage ont été trouvées rigoureusement aux valeurs $R_f$ déterminées au début. La lecture des radiochromatogrammes sur papier, a été faite au moyen d'un appareil TESLA NZQ-615. Séparément on a déterminé aussi l'activité spécifique de la SNA marquée obtenue, en utilisant des compteurs G.M. à fenêtre en mica, de 1,48 mg/cm$^2$ d'épaisseur. Les résultats ont confirmé les valeurs des rendements déterminés par radiochromatographie sur papier.

---

[3] J. H. Wilkinson, « Semi Micro Organic Preparation », II^e Ed., Oliver and Boyd Londres, 1958, p. 145.

Le rendement de marquage étant fonction aussi du rapport quantitatif SNA$-(NH_4)_2{}^{35}SO_4$, dans une série d'essais préliminaires on a établi que les valeurs les plus convenables de ce rapport seraient de 10/1 et 100/1, valeurs utilisées dans nos expériences (tableau 1).

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus à 170°, comparés à ceux de 180° montrent que, aux mêmes durées de chauffage, les rendements de marquage à 180° sont plus grands et que, à la même température, les rendements de marquage de la SNA montent avec la durée de chauffage, arrivent à la valeur maximale après 10 heures et commencent à diminuer, comme suite de la décomposition avancée de la SNA.

Le rendement radioactif maximal d'environ 42% obtenu à 180°, confirmé aussi par la valeur de l'activité spécifique, associé au rendement chimique d'environ 60%, donnent un rendement total de marquage d'environ 25% c'est-à-dire analogue à celui obtenu par synthèse.

Nous considérons le résultat satisfaisant et le procédé paraît avantageux par rapport au procédé par synthèse, qui présente plusieurs phases.

Le mécanisme du marquage ne peut être expliqué seulement par ces essais.

L'hypothèse de remplacement du groupe non radioactif $-SO_2NH_2$ par un groupe radioactif identique, engendré par la décomposition du $(NH_4)_2{}^{35}SO_4$, ne peut être soutenue, parce que les travaux d'autres auteurs[4] ont montré que le $(NH_4)_2SO_4$ chauffé, commence à se décomposer à 110°, passant en bisulfate et le bisulfate passe en pyrosulfate à 170–175°, par séparation d'eau. Il n'y a donc aucune formation de groupes $SO_2NH_2$. Aux températures auxquelles nous avons fait le marquage n'apparaissent pas d'autres produits de décomposition du sulfate d'ammonium.

L'apparition du groupe marqué $-SO_2NH_2$, dans la molécule de SNA, pourrait être expliquée plus facilement à l'aide du $^{35}SO_2$, lequel prendrait naissance par la réduction du $(NH_4)_2SO_4$ provoquée par les produits de décomposition de la SNA. Le $^{35}SO_2$ pourrait remplacer le groupe $SO_2$ non actif du groupe $-SO_2NH_2$.

Ce mécanisme est soutenu aussi par l'absence à 165°, de tout marquage et par le rendement de marquage plus élevé à 180° qu'à 170°. A 165°, la SNA fond sans décomposition, tandis qu'à 170° et 180° il se produit une décomposition. A 180° se décompose une quantité plus grande de SNA qu'à 170° et les produits de décomposition réduisent le $(NH_4)_2{}^{35}SO_4$ en sulfite, qui se décompose, en donnant du $^{35}SO_2$, du $NH_3$ du $H_2O$.

---

[4] D. I. Ivanov et S. P. Kosev, *Abst. Bulg. Sci. Lit. chem.*, **10**, 3 (1967).

## CONCLUSIONS

Les résultats de ce travail ont conduit à une méthode nouvelle de marquage de la SNA au $^{35}S$, jusqu'ici inconnue dans la littérature. En ce qui concerne le mécanisme de marquage, l'hypothèse suggérée nécessite de nouveaux travaux pour son élucidation.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1375–1383 (1968)

# PROTON MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF MONO- AND DIMETHYLOLUREA

V. NICULESCU, N. GEORGESCU and D. A. ISĂCESCU

The Solid Body Laboratory, University "Babeş-Bolyai", Cluj, str. Mihail Kogălniceanu, 1,
Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi, 31

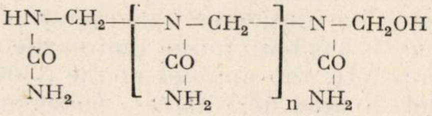
*Received December 12, 1967*

Nuclear magnetic resonance spectra of mono- and dimethylolurea in aqueous solution have been investigated in view of obtaining information on the structure of the basic unit of urea-formaldehyde polymers. The study of the variation of the chemical shift of the NMR signals has emphasized, in the case of dimethylolurea, a hindered internal rotation and the formation of a chelate structure detected also in the IR spectrum.

## INTRODUCTION

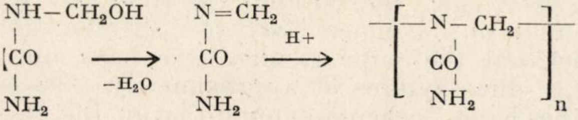
Urea-formaldehyde monomers and polymers have constituted the goal of many investigations both for determining their structure and for clearing up the mechanisms of their formation reaction.

Marvel and Schreiber[1] as well as Smets and Borzee[2] speak for a structure of the following type, when the urea-formaldehyde molar ratios are 1 : 1.



$$\begin{array}{l}HN-CH_2-\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}\left[\begin{array}{c}-N-CH_2-\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}\right]_n\begin{array}{l}-N-CH_2OH\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}$$

The reaction mechanism would be probably the following :



$$\begin{array}{l}NH-CH_2OH\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}\xrightarrow[-H_2O]{}\begin{array}{l}N=CH_2\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}\xrightarrow{H+}\left[\begin{array}{c}-N-CH_2-\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}\right]_n$$

Unlike the above mentioned authors, Staudinger and Wagner, [3] maintain that in the case of compounds resulting from the condensation of urea with formaldehyde in 1 : 1 and 1 : 2 molar ratios, the real structures are as follows :

---

[1] C. S. Marvel and H. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1681 (1946).

[2] G. Smets and A. Borzee, *J. Polymer Sci.*, **9**, 370 (1952).

[3] H. Staudinger and K. Wagner, *Makromol. Chem.*, **12**, 170 (1954).

$$H_2N-CO-NH-CH_2 -\!\!\left(-NH-CO-NH-CH_2-\right)_n NH-CO-NH-CH_2OH$$

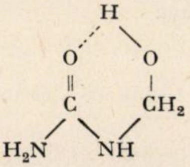
and

$$HOH_2C-NH-CO-NH-CH_2 -\!\!\left(-NH-CO-NH-CH_2-\right)_n NH-CO-NH-CH_2OH$$

Numerous researches have been carried out by de Jong and de Jonge,[4-7] in view of establishing the kinetics of the reactions which take place and the possible structures which may arise under various working conditions.

However, up to the present, the real definite molecular structure of the mono- and dimethylolurea monomers and polymers cannot be stated yet.

A study of the monomethylolurea (MMU) by IR spectroscopy has been effected by Becher [8] together with that of other products of the condensation reaction of urea and formaldehyde, namely : methylene — , dimethylene — , and polymethylene — di-, and polyurea. Becher points out that by analogy with certain dicetone derivatives, in the case of MMU there is an intramolecular hydrogen bridge, a fact which would plead for a structure of the type :



In the case of dimethylolurea (DMU) and based on the existence of very strong bands at 1650 and 1606 cm $^{-1}$, Becher assumed initially a non-symmetrical structure. This has led him to assume that besides the $C = O$ group, a primary amidic group which is characteristic of a non-symmetrical structure must be also considered. Later however, he rejected this type of structure as he considered that spectroscopic evidence alone was not sufficient. Thus, it has been found that in the range of the valency vibrations of the group NH, the doublet of the 3300—3400 cm$^{-1}$ band, which is always found in urea derivatives possessing a $NH_2$ group, is missing.

A new interpretation of the 1606 cm$^{-1}$ band mentioned above has been suggested by Becher : he considers the band as a second maximum of the amidic group of a symmetrically disubstituted derivative of urea, based on the fact that the same results have been obtained with the spectrum of N,N′-dimethylurea at approximately 1590 cm$^{-1}$.

On the other hand Becher has found that in the case of methylurea the existence of a symmetrically disubstituted derivative is accompanied

---

[4] J. I. DE JONG and J. DE JONGE, *Rev. Trav. chim.*, **72**, 139 (1953).

[5] J. I. DE JONG and J. DE JONGE, *Rec. Trav. chim.*, **72**, 169 (1953).

[6] J. I. DE JONG and J. DE JONGE, *Rec. Trav. chim.*, **72**, 1027 (1953).

[7] J. I. DE JONG and J. DE JONGE, *Rec. Trav. chim.*, **71**, 643 (1952)

[8] H. J. BECHER, *Chem. Ber.*, **89**, 1951 (1956).

by a strong band at 1260 $cm^{-1}$ which disappears when deuterated. The same band occurs also in the DMU spectrum, a fact which points to a symmetrical structure. This view is shared also by de Jong and de Jonge, who have shown that by treating DMU with urea in excess, unbranched dimethyleneurea is formed.

These authors consider further that had the substitution been symmetrical, the dimethylenetriurea formed should have possessed a branched structure. At the same time Becher maintains that the hydrogen bridges between the OH and CO groups of the DMU are different from those of the MMU, without however making any precise statement about the nature of the difference.

Recently, Gavăt and co-workers[9,10] have investigated the structure of urea-formaldehyde polymers pyrolized at 300° and unpyrolized and have found that IR spectra of these products show bands which are characteristic of the structure suggested by Smets and Borzee.

The fact that none of the investigators who have studied these polymers has found in the final structure a sufficient number of free $NH_2$ groups is explained by I. Gavăt and co-workers by the formation of hydrogen bonds of the type NH. . . .H, the thermal stability of which is very great.

With the aim of bringing a contribution to the elucidation of problems related to the MMU and DMU reactions, as well as to the equilibrium processes occurring in the solution, proton magnetic resonance spectra of these compounds in aqueous saturated solutions have been effected. Up to the present no data concerning the proton magnetic resonance of urea-formaldehyde monomers and polymers are available in the literature.

## EXPERIMENTAL

*Materials.* The urea was supplied by "Merck & Co" and was purified through repeated crystallization. The purity was checked by melting point and refractive index measurements.

The formaldehyde was used in a 40% aqueous solution.

MMU and DMU were obtained by the method described in.[9,10]

The white solid products were purified by the methods indicated by the same authors. Aqueous and dimethyl sulfoxide-d6 solutions having a 50% concentration were used. Operations were carried out at a standard frequency of 60 Mc, while the field strength was 14.1 Kgs. The static magnetic field was modulated with a frequency of 2000 cps. The quartz test tubes were rotated at a speed of 50 cps in order to obtain a higher resolution.

The temperature in the container was kept constant at 11 ± 0.5° and the room temperature was 25 ± 2°.

The DMU spectrum was investigated as a function of temperature in the temperature range 10°—95°; to this end an automatic temperature control apparatus was used, which maintained thermal equilibrium in the Dewar vessel. The error in readings of the chemical shifts was less than 0.05 ppm. Cyclohexane spectroscopically pure was used as internal standard.

---

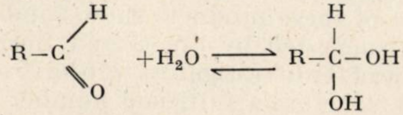
[9] I. Gavăt, O. Pascu-Butufei, C. Stoicescu and V. Kenyeres-Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 599 (1968).

[10] I. Gavăt, V. Kenyeres-ursu and C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 809 (1968).

## RESULTS AND DISCUSSION

Urea dissolved in water presents a single, relatively broad signal at 4.65 ppm. Owing to the quadrupole interaction of the $N^{14}$ nucleus the signal emitted is much broadened in the case of primary amidic derivatives, while additional information can be obtained only by means of double resonance, or preferably through an isotopic substitution with $N^{15}$. [11]

In the NMR spectrum of the aqueous solution of formaldehyde, it has been noted the occurrence of a singlet at 2.2 ppm and of a quintuplet at 3.6 ppm. Lombardi and Sogo,[12] and Fujiwara and Fujiwara,[13] have shown that in the case of aliphatic aldehyde-water systems, there exists a state of equilibrium:

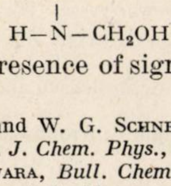


Considering this, the multiplet at 3.6 ppm is assigned to the absorption of the aldehyde proton, the splitting being due to the spin-spin interaction with the other proton of the molecule as well as with the water protons. Since the resonance absorption of the OH groups occurs also in the same region, many authors consider that the multiplet at 3.6 ppm corresponds in fact to two signals, one belonging to the aldehyde proton and the other to interacting OH groups. As regards the signal at 2.2 ppm, it certainly belongs to the radicalic proton.

Figure 1 shows the spectrum of a saturated aqueous solution of MMU. Two fairly broad signals occur at 4.65 ppm and 5.75 ppm. The first is assigned to the protons belonging to the non-substituted primary amidic group and occurs also in the urea spectrum. The second signal at 5.75 ppm is assigned to the imido >NH group. Berger[14] considers that all amidic compounds have a signal pertaining to the imidic group in that region of the spectrum. No splitting caused by the interaction with the protons of the methylol group has been noticed.

Figure 2 shows the spectrum of DMU dissolved in water at room temperature. There is a signal at 2.2 ppm, a multiplet at 3.6 ppm and a triplet at 5.75 ppm.

The signal at 4.65 ppm belonging to the primary amidic group vanishes; this could be considered as an argument in favour of a symmetric structure of the DMU admitted by de Jong and de Jonge, Staudinger, Zigeuner and Becher:



$$\begin{array}{c} H-N-CH_2OH \\ | \\ C=O \\ | \\ H-N-CH_2OH \end{array}$$

On the other hand the presence of signals at 2.2 and 3.6 ppm, would point to the presence of free formaldehyde in the solution, in accordance with the equilibrium :

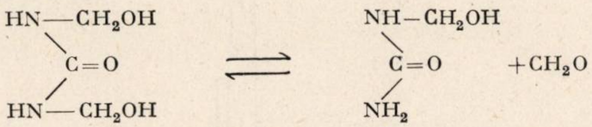
---

[11] B. Sunners, L. H. Piette and W. G. Schneider, *Canad. J. chem.*, **38**, 681 (1960).

[12] E. Lombardi and P. B. Sogo, *J. Chem. Phys.*, **32**, 635 (1960).

[13] Y. Fujiwara and Sh. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 574 (1963).

[14] A. Berger, A. Lowenstein and S. Meiboom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 62 (1959).



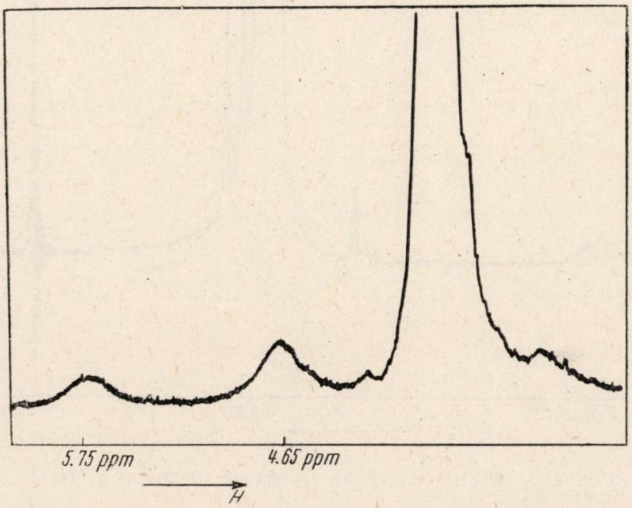


Fig. 1. — Proton magnetic resonance spectrum of MMU.

Besides, many authors have shown that, a number of primary amidic compounds presents a hindered internal rotation consequent to a redistribution of charge densities at the nitrogen atoms.[15-22]

Gilson and Mc Dowell[23] have found that in the case of urea, thiourea, and their adducts the band attributed to urea molecules in the IR spectra of the addition products show considerable shifts with respect to the corresponding frequencies in the spectrum of pure urea. These authors suggest that the changes may be due to the variations in the hydrogen bonds which intervene during adducts formation. The same authors determined by a dielectric absorption method, the activation energy of the hindered internal rotation and have found that the value obtained, namely 1—2.4 Kcal/mol, is in good agreement with the value determined by

---

[15] K. Tori and K. Kuriyama, *Chem. Ind.*, **1963**, 1525.
[16] G. Fraenkel and C. Niemann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **44**, 688 (1958).
[17] L. Skulski, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim.*, **12**, 299 (1964).
[18] G. O. Dudek and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2099 (1961).
[19] G. O. Dudek and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3914 (1961).
[20] G. O. Dudek and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2691 (1962).
[21] G. O. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 694 (1963).
[22] G. O. Dudek and G. P. Volpp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2697 (1963).
[23] D. F. R. Gilson and C. A. Mc Dowell, *Mol. Phys.*, **4**, 125 (1961).

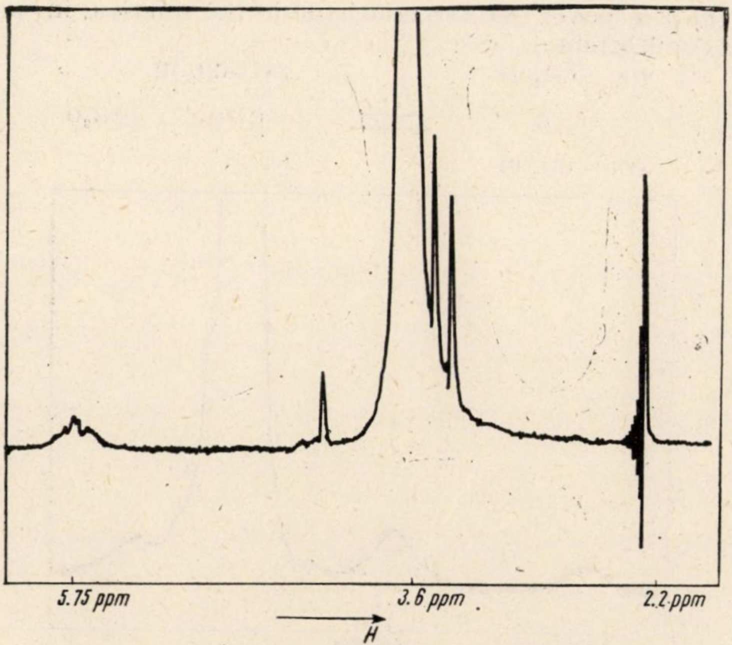


Fig. 2. — Proton magnetic resonance spectrum of DMU.

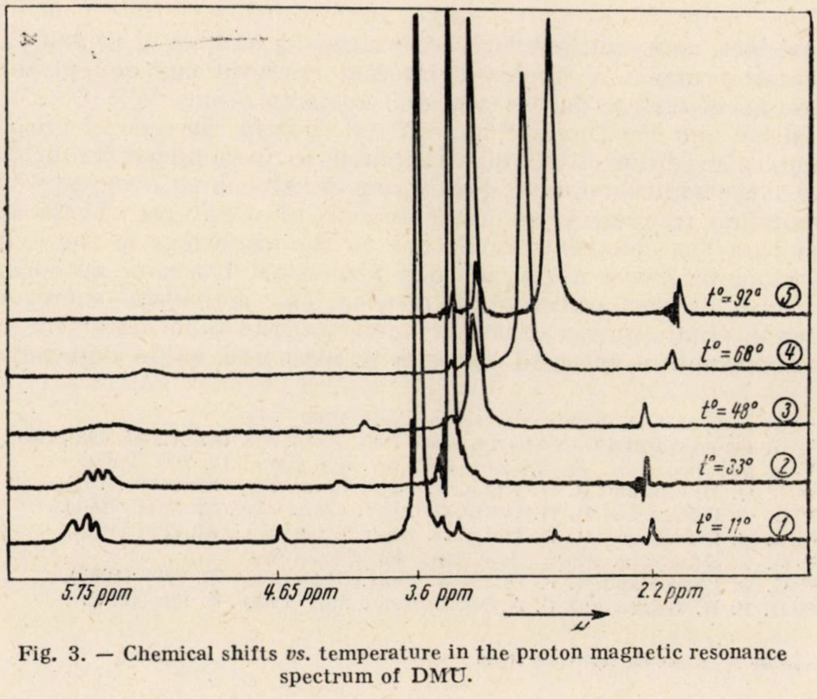


Fig. 3. — Chemical shifts *vs.* temperature in the proton magnetic resonance spectrum of DMU.

Meakins. It follows therefore that in the case of primary amidic compounds no sharp delimitation can be drawn between the quasi-free and the hindered rotation.

In the NMR spectra the splitting of the proton signal of the substituent group is an argument in favour of the existence of rotation isomers in primary amidic compounds. This splitting decreases as temperature increases and occurs only if the solvent is conveniently chosen. It should be mentioned that in the case of aqueous solutions the splitting of the respective signal is more difficultly noticeable, owing to the very rapid exchange process which occurs between the NH group and water. It is interesting to note, as shown by Freifelder and co-workers,[24] that aminic, aromatic or aliphatic, N-methylated derivatives having a more or less pronounced basic character, do not present a splitting of the proton signal of the substituent group.

In the light of these considerations it has been found useful to examine the variation in the chemical shifts in the DMU spectrum as a function of temperature in the 11—95° range, the medium being very slightly acid.

PMR spectra were taken at the following temperatures : 11, 33, 48, 58, 68 and 92° (fig. 3).

It has been found that as the temperature increases the signal assigned to the radicalic proton of the formaldehyde at 2.2 ppm becomes stronger. At the same time two other interesting phenomena have been noted namely : a) the disappearance of the triplet at 5.75 ppm which merges into a singlet at a fairly low temperature, 45°, followed by the total disappearance of the signal at 90° ; b) the appearance of a signal corresponding to the primary amidic group at 4.4 ppm begins at 65° and increases with the temperature.

Concurrently, a marked shift towards higher fields of the signals at 5.75 and 3.6 ppm has been noted.

It may be therefore stated that in the DMU molecule too, there is a non-equivalence of distribution of the electric charges on the nitrogen atoms. The disappearance of the signal splitting at 5.75 ppm when the temperature increases, shows that in this case too, there must be a hindered internal rotation due to the magnetic non-equivalence of the two hydrogen atoms of the primary amidic group.

Since the coalescence temperature of the triplet is relatively low, it follows that the magnetic non-symmetry of the molecule is not considerable and therefore that the activation energy of the crossing of the potential barrier for free rotation must be small.

This fact is in agreement with the data published in the literature for a number of mono- and disubstituted amidic derivatives.

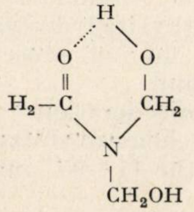
Another problem which was investigated refers to the formation of the hydrogen bonds which occur in the products studied. It has been generally noticed that protons bound by hydrogen bridges resonate in a lower magnetic field than protons belonging to ordinary covalent bonds.

---

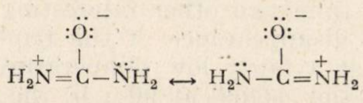
[24] M. Freifelder, R. W. Mattoon and R. Kriese, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3645 (1965).

Admitting that the hydrogen bond is primarily an electrostatic bond, it follows that the respective proton is to a certain extent withdrawn from the influence of its binding electrons. The magnetic screening of the protons is thus reduced and the resonance becomes apparent at a weaker magnetic field.

The fact that concurrently with a temperature increase the signals at 3.6 and 5.75 ppm of the DMU spectrum are shifted towards higher fields is an argument in favour of self-association by hydrogen bridges; Gavăt and Becher have arrived at the same conclusion by examining the IR spectra of DMU and MMU, respectively.



Such a structure of internal coordination could result also from the fact that urea itself might have electrons distributed according to limiting structures:


$$H_2\overset{+}{N}=\overset{:\ddot{O}:^{-}}{\overset{|}{C}}-\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow H_2\ddot{N}-\overset{:\ddot{O}:^{-}}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{N}H_2$$

In the case of urea the existence of such a structure is supported by the relatively high value of the electric dipole moment ($\mu = 4.56$ D), the reduced basic character of $NH_2$ groups, and by the absence of reactivity of the CO group with respect to the nucleophilic reactants.

On the other hand it has been found that when DMU is dissolved at the same concentration in dimethylsulfoxide, the shift of the signals at 5.75 and 3.6 ppm is greater than that noted in the case of aqueous solutions. The study of the results from table 1 shows that in a DMU molecule there is a free amidic group which interacts with water, a fact which has been pointed out at primary amides by Fratiello. [25]

*Table 1*

**Chemical shift *vs.* temperature of the amidic proton peak in the NMR spectrum of the dimethylsulfoxide-d6 solution of DMU**

| Temperature in ° | Chemical shift in ppm |
|---|---|
| 11 | 5.64 |
| 33 | 5.32 |
| 48 | 5.20 |
| 58 | 5.06 (weak) |
| 68 | none |
| 92 | none |

---

[25] A. Fratiello, *Mol. Phys.*, **7**, 565 (1964).

If both $NH_2$ groups in urea were perfectly equivalent and consequently the methylolic substitution symmetric, the shift of the two signals towards higher magnetic fields should be the same, irrespective of the nature of the solvent; but such is not the case. This would justify the assumption that in the system DMU-water the destruction of the self-association of the amidic derivative is partly compensated by the interaction between the water dipoles both at the nitrogen atom by means of the amidic proton, and at the carbonylic oxygen atom.

No definite statement can be made with regard to the predominant position of the hydrogen bond in DMU. From analogy with the behaviour of primary amidic derivatives on ionization and protolysis it may be expected that protonation would occur preferably at the carbonylic oxygen atom.

## CONCLUSIONS

1. The study of the NMR spectra of saturated aqueous solutions of MMU and DMU shows that the existence of a triplet at 5.75 ppm in the DMU spectrum may be considered as an argument in favour of the non-symmetric structure of DMU.

2. The merging of the triplet at 5.75 ppm into a singlet as the temperature increases proves the existence of a hindered internal rotation similar to that of a number of substituted primary amidic derivatives. Considering that the coalescence temperature is fairly low, the activation energy should be small, l.e. of the order of a few kcal/mol.

3. The shift to higher fields, as the temperature increases, of the signals at 5.75 and 3.6 ppm, and which is greater for a dymethyl sulfoxide than for an aqueous solution, indicates that the DMU molecule presents a chelate structure and that protonation occurs at the carbonylic oxygen atom.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1375–1383 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1385–1390 (1968)

# ÉTARD REACTION. VII*)

## CHROMYL CHLORIDE OXIDATION OF PHENYLCYCLOHEXANE

I. I. SCHIKETANZ, I. NECŞOIU, M. RENŢEA and C. D. NENITZESCU

Department of Organic Chemistry, Polytechnic Institute,
Bucharest, str. Polizu, 1

*Received May 17, 1968*

By the oxidation of phenylcyclohexane (**1**) with chromyl chloride the following main products were obtained: 1-phenylcyclopentylaldehyde (**4**), phenylcyclopentenyl-1-ketone (**5**) and 2-phenylcyclohexanone (**6**). The same products were obtained by the reaction of 1-phenylcyclohexene (**2**) and 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane (**3**) with chromyl chloride. The major products **4** and **6** do result also on isomerization of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane with $BF_3 . Et_2 O$. The mechanisms of these reactions are discussed.

The oxidation of phenylcyclohexane with chromyl chloride has not yet been studied. To this purpose the Étard complexes of phenylcyclohexane (**1**) and of some related organic compounds (**2** and **3**) were prepared and the products obtained by their decomposition with water at 0° were investigated. This work was achieved in order to complete and verify some hypotheses concerning the mechanism of the Étard reaction previously formulated on the occasion of the oxidation of methylcyclohexane.[1]

The Étard complex of phenylcyclohexane was prepared in carbon tetrachloride using a 1 : 1 molar ratio of hydrocarbon and chromyl chloride, therefore an excess of 100% hydrocarbon as compared to the usual composition of Étard complexes with saturated hydrocarbons $RH. 2CrO_2Cl_2$.[2] During the reaction with the hydrocarbon the chromyl chloride was completely consumed.

The products obtained by the decomposition of the Étard complex, namely: the 1-phenylcyclopentylaldehyde **4** (23.7%), the phenylcyclopentenyl-1-ketone **5**(12.1%) and the 2-phenylcyclohexanone **6**(55%), (Table 1) were gas-chromatographically identified by comparison of the retention times with those of authentic samples. The products were isolated by preparative gas chromatography and the IR and NMR spectra were compared to those of authentic substances.

The formation of products **4** and **6** was observed by Levy and Sfiras[3] when $ZnCl_2$ was added during the distillation of 1, 2-epoxy-1-phenylcy-

---

*) Part VI: C. N. Renţea, M. Renţea, I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, under press.

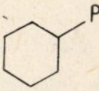
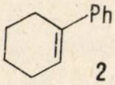
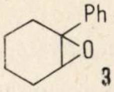
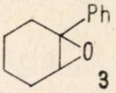
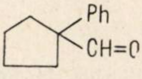
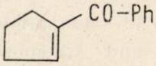
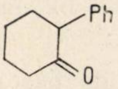
[1] C. N. Renţea, I. Necşoiu, M. Renţea, A. Ghenciulescu and C.D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3501 (1966).

[2] A. Étard, *Ann. chim. phys.*, [5], **22**, 246 (1881); H. Hartford and M. Darrin, *Chem. Rev.* **58**, 1 (1958).

[3] J. Levy and J. Sfiras, *Bull. Soc. chim. France*, **49**, 1834 (1931).

*Table 1*

**The products of the Étard reaction of phenylcyclohexane, 1-phenylcyclohexene, 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane and of the isomerization of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane with $BF_3 . Et_2O$**

| Starting materials / Products mole % | a)  1 | b)  2 | c)  3 | d)  3 |
|---|---|---|---|---|
| X[f] | 6.9 | 4.1 | 4.7 | 11,5 |
|  4 | 23.7 | 60.7 | 17.8 | 76,4 |
|  5 | 12.1 | 4.8 | 16.9 | — |
|  6 | 55.0 | 28.7 | 55.5 | 9.6 |
| Yield[e] | 71% | 67% | 54% | — |

a) Étard complex (found : C, 28.00 ; H, 3.56 ; Cl, 33.81 ; Cr, 19.73 ; calculated for $C_{12}H_{16}\cdot Cr_2O_4Cl_4$ : C, 30.66 ; H, 3,43 ; Cl, 30.17 ; Cr, 22.12).

b) Étard complex (found C, 40.40 ; H, 4.28 ; Cl, 25.67 ; Cr, 18.25 ; calculated for $C_{12}H_{14}CrO_2Cl_2$ : C, 46.03 ;H, 4.50 ; Cl, 22.65 ; Cr, 16.00).

c) Étard complex (found C, 36.03 ; H, 3.80 ; Cl, 25,88 ; Cr, 17.51 ; calculated for $C_{12}H_{14}CrO_3Cl_2$ : C, 43.79 ; H, 4.28 ; Cl, 21.54 ; Cr, 15.80.

d) Isomerization with $BF_3$, $Et_2O$ in ether.

e) All yields are based on $CrO_2Cl_2$ introduced into reaction

f) Component X is neither phenylcyclopentylketone nor 1-phenylcyclohexanol.

clohexane (**3**). The isomerization of the epoxide leads to the formation of the aldehyde with contracted ring **4** and of ketone **6** in the ratio 1 : 7.

By carrying out the isomerization of epoxide **3** with $BF_3.Et_2O$ in anhydrous ether[4] at room temperature, aldehyde **4** and ketone **6** were obtained in the ratio 8 : 1 (Table 1).

The formation as a major product of ketone **6** at high temperature and of an aldehyde with a contracted ring **4** at lower temperature can be explained if we accept the former reaction as being thermodynamically controlled and leading to the more stable compound and the latter as kinetically controlled.[5]

The products of type **4** and **6** suggesting the rearrangement of an intermediate of the epoxonium salt type **9** were also isolated on methylcyclohexane oxidation with chromyl chloride.[1]

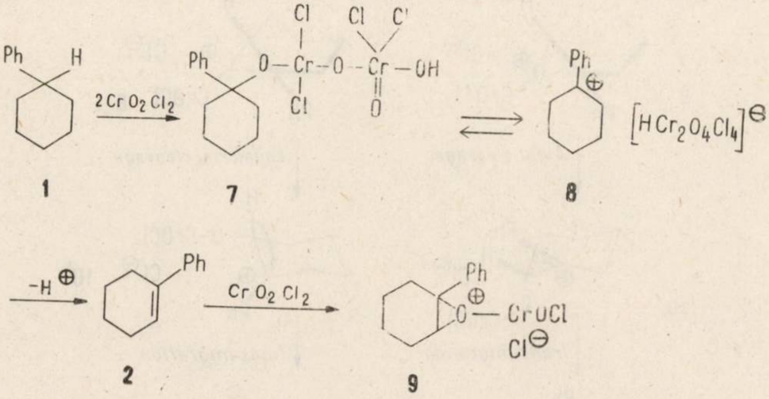
---

[4] A. C. Cope, A. Trumbull and E. R. Trumbull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2844 (1958).

[5] C. D. Nenitzescu and D. Curcăneanu, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **71**, 2063 (1938).

Naturally, also in the case of the phenylcyclohexane reaction with $CrO_2Cl_2$, after formation of the complex **7**[6,7] by the elimination of the chromyl rest and of one proton,[1] the alkene **2** results as an intermediate which reacts with the excess of oxidant, leading to the epoxonium derivative **9** (Chart 1).

*Chart 1*



The intermediate **9** can exist in two nonequivalent "half-chair" conformations [8] denoted by "R" and "L".

The aldehyde **4** containing a contracted ring is formed through the opening of the epoxide intermediate "R" which leads to the formation of the tertiary carbocation **10**,[9] which undergoes a *trans* $C_3$ migration. On the other hand the *trans*-migration of a hydride ion in the "L" conformer yields the ketone **6** (Chart II).

The formation of some common products by the rearrangement of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane under the action of Lewis acids on the one hand and by the oxidation of phenylcyclohexane with chromyl chloride on the other hand indicates the existence of a common intermediate (**9**) (Chart I).

In order to ascertain the proposed mechanism the Étard complexes of 1-phenylcyclohexene (**2**) and of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane (**3**) were also prepared. The main products of these oxidation reactions are the same as it can be seen in Table 1.

The products ratios (**4**) : (**5**) : (**6**) by the oxidation of 1-phenylcyclohexene and the corresponding epoxide are 13 : 1 : 6 and 1 : 1 : 3 respectively.

---

[6] I. Necşoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Sliam, M. Elian and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 1133 (1963).

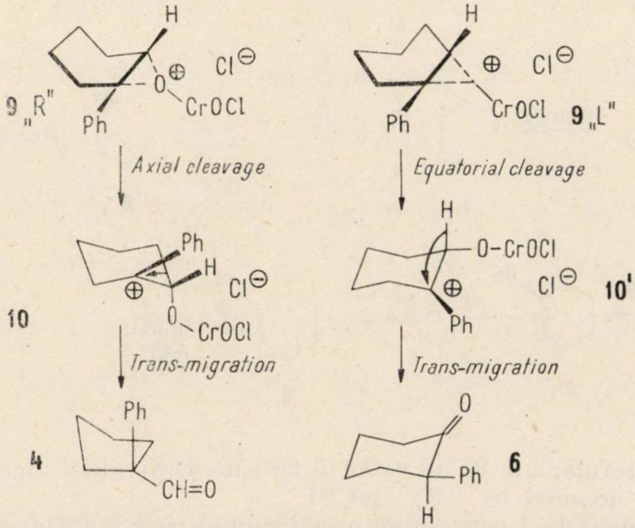
[7] I. Necşoiu, V. Pşemeţchi, A. Ghenciulescu, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3037 (1966).

[8] M. P. Hartshorn and D. N. Kirk, *Tetrahedron*, **21**, 1547 (1965).

[9] S. Winstein and R. B. Henderson in R. C. Elderfield, "Heterocyclic Compounds" vol. 1, Wiley, New York, 1950, p. 1.

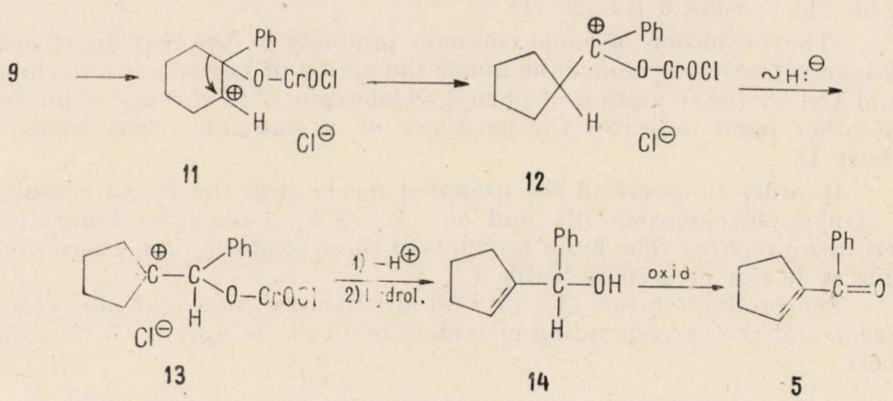
The formation of the phenylcyclopentenyl-1-ketone (**5**) can be explained if we admit that the epoxonium intermediate (**9**) opens with the formation of a secondary carbocation (**11**), (favoured by the assistance of the phenyl group). Several migrations take place in the secondary carbocation, its stabilization being reached through the elimination of one proton.

*Chart II*


H
Cl⊖
O⊕
CrOCl
9 „R"
Ph
H
⊕
Cl⊖
CrOCl
9 „L"
Ph
Axial cleavage
Equatorial cleavage
Ph
H
⊕
Cl⊖
O
CrOCl
10
H
O–CrOCl
⊕
Cl⊖
10'
Ph
Trans-migration
Trans-migration
Ph
4
CH=O
O
Ph
6
H

The resulted unsaturated alcohol **14** is subsequently oxidized by the chromyl chloride to the unsaturated ketone **5**. (Chart III).

*Chart III*


9
Ph
O–CrOCl
⊕
H
Cl⊖
11
⊕
C
Ph
O–CrOCl
H
Cl⊖
12
~H:⊖
⊕
C–C
Ph
O–CrOCl
H
Cl⊖
13
1) –H⊕
2) Hydrol.
Ph
C–OH
H
14
oxid
Ph
C=O
5

EXPERIMENTAL

*Starting materials*

*Phenylcyclohexane* (**1**) was prepared from benzene and cyclohexanol in the presence of 80% sulfuric acid,[10] b.p.$_{12}$ = 106°, chromatographically pure.

---

[10] H. Meyer and K. Bernhauer, *Monatsh.* **53/54**, 721 (1929).

*1-Phenylcyclohexene*(**2**) was prepared by the condensation of the phenylmagnesium bromide with cyclohexanone in ether solution. After working out of the reaction mixture the crude alcohol was dehydrated with 50% sulfuric acid,[11] yield 65%, b.p.$_{10}$ = 113–5°, chromatographically pure.

*1,2-Epoxy-1-phenylcyclohexane* (**3**) was prepared by the epoxidation of 1-phenylcyclohexene with ethered perbenzoic acid,[11], [12] yield 75% b.p.$_4$ = 108–10 °.

*Chromyl chloride* was prepared after Sisler[13] and was used immediately after distillation.

### *Preparation and decomposition of the Étard complexes.*

In a 500 ml round-bottomed flask provided with a magnetic stirrer, thermometer, reflux condenser, $CaCl_2$ tube, dropping funnel and inert gas inlet (argon), a 10% solution in dry $CCl_4$ of 0.1 mole reactant (**1**, **2** or **3**) was introduced. After stirring started, a 10% solution in dry $CCl_4$ of 0.1 mole of chromyl chloride was dropped with external cooling (ice bath). The temperature was maintained below + 5°.

The low temperature was further maintained and the stirring continued until the chromyl chloride was consumed. The complexes were filtered and washed with dry $CCl_4$ under an argon atmosphere. Afterwards they were decomposed by addition in small portions to ice-water under stirring. The aqueous layers were extracted with ether. The combined ether layers were washed with 5% $NaHCO_3$ and water. After drying with $Na_2SO_4$, the ether was evaporated *in vacuo*. The residues were gas-chromatographically analyzed (Table 1).

### *Isomerization of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane*

0.1 mole of 1,2-epoxy-1-phenylcyclohexane (**3**) and 0.4 mole of $BF_3.Et_2O$ in 100 ml of anhydrous ether were left for one hour at room temperature and subsequently decomposed with ice. The ether layer was separated and washed successively with water, 5% $NaHCO_3$ solution and again with water. After drying on anhydrous $MgSO_4$, the ether was removed at reduced pressure. The residue was distilled, b.p.$_4$ = 100–3°. The distillate was gas-chromatographically analyzed (Table 1).

For identification of the 1-phenylcyclopentylaldehyde (**4**) the distillation product was oxidized with $Ag_2O$.[14] After filtration and extraction of the aqueous solution with ether, the gas chromatographic analysis of the ether concentrate shows the disappearance of the maximum corresponding to the aldehyde. On the other hand after acidification of the aqueous layer, the 1-phenylcyclopentylcarboxylic acid was isolated, m. p. 157° (lit.[3] 156-7°) (found: C% 75.41; H% 7.51, calculated for $C_{12}H_{14}O_2$: C% 75.76; H% 7.41).

### *Identification of the reaction products*

The gas-chromatograms were carried out on a Carlo Erba G.D. instrument using a 20% LAC 728 on chromosorb P column of 2 m at 160°; the gas carrier was hydrogen (27 ml/min).

IR spectra were recorded on a UR-10 Zeiss-Jena spectrophotometer and the NMR spectra on a Varian A60A instrument.

---

[11] S. Nametkin, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 1805 (1923).
[12] G. Berti, F. Bottari, B. Macchia and F. Macchia, *Tetrahedron*, **21**, 3277 (1965).
[13] H. E. Sisler "Inorganic Synthesis" vol. II, McGraw-Hill, New York, 1946, p. 205.
[14] Y. A. A. Goldberg and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2355.

*1-Phenylcyclopentylaldehyde* (**4**) was gas-chromatographically isolated. IR spectrum in $CCl_4$ : 3075 m, 3040 m, 2965 vs, 2880 s, 2810 m, 2723 m, 2695 mw, 1745 vs, 1610 m, 1504 m, 1460 s, 1380 w, 1325 mw, 1284 ms, 1225 mw, 1185 m, 1132 mw, 1117 mw, 1083 mw, 1050 mw $cm^{-1}$.

*Phenylcyclopentenyl-1-ketone* (**5**). The gas-chromatographic retention time, the IR and NMR spectra were identical to those of an authentic sample.[15]

*2-Phenylcyclohexanone* (**6**). The gas-chromatographic retention time, the IR and NMR spectra were identical to those of an authentic sample.[16]

---

[15] N. Jones and H. T. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4017.

[16] St. Goldschmidt and W. L. C. Veer, *Rec. Trav. chim.*, **67**, 489 (1948).

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1391–1393 (1968)

# HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. IX [1]

## CHELATES OF 2-AMINOTROPONE WITH 1,3,2-BENZODIOXABOROLES OR DIPHENYLBORINIC ESTERS

IOANA BALLY, A. ARSENE, A. T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

and

G. V. BOYD

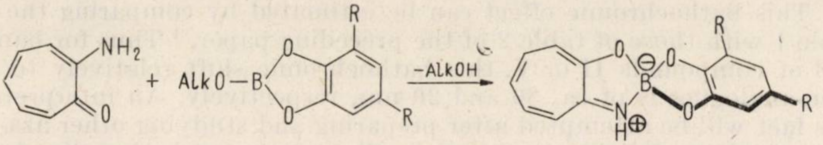
Chelsea College of Science and Technology, University of London, London, S.W.3

*Received April 27, 1968*

New boron chelates were prepared from 2-aminotropone and benzodioxaboroles or diphenylborinic esters. Their electronic transitions occur at higher wavelengths than in the case of their oxygen counterparts obtained from tropolone instead of 2-aminotropone.

Preceding papers in this series have reported[2] the preparation of boron chelate compounds, in which the $sp^3$-hybridized boron atom is tetrahedrally surrounded by four oxygen atoms. As indicated in a previous paper,[3] further derivatives should be obtained by replacing one or several of these oxygen atoms by $R-N$, S, or $R-C^{\ominus}$ groups. The present paper presents some chelates obtained with 2-aminotropone (I) as ligand. In the chelates thus prepared, the boron atom is surrounded by three oxygen atoms and an NH group.

Compounds II, where R is hydrogen (IIa), t-butyl (IIb) or 1-methyl-1-cyclohexyl (IIc) were obtained immediately on mixing the corresponding



I III II

---

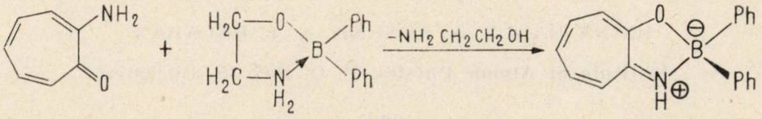
[1] Part VIII, I. Bally, A. Arsene, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romaş and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1 225 (1968).

[2] I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaş and A. T. Balaban, *ibid.*, **11**, 1291 (1966) and references cited therein.

[3] A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Băcescu-Roman, *ibid.*, **10**, 865 (1965).

2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaboroles (III) with 2-aminotropone (I) in a suitable solvent (chloroform, dichloromethane or acetonitrile).

On prolonged refluxation of 2-aminotropone (I) with Flavognost (IV), ethanolamine was split off (less readily than n-butanol in the preceding case, because IV itself was stabilized by chelation) and compound V, 2,2-diphenyl-1-oxa-3-aza-2-bora-1,2-dihydroazulene, was obtained. Ultraviolet absorption spectra of compounds II and V are presented in table 1. They are similar in shape to the spectra of the corresponding tropolone derivatives (i. e. with oxygen instead of an NH group), but a marked bathochromic shift accompanies the replacement by an NH group of an oxygen atom in boron chelates with four oxygens surrounding the boron atom. This bathochromic effect can be estimated by comparing the data in table 1 with those of table 2 of the preceding paper. [1] Thus for bands A and B of compounds II or V, this bathochromic shift relatively to their oxygen-analogues is of ca. 30 and 20 nm, respectively. An interpretation of this fact will be attempted after preparing and studying other aza-derivatives obtained starting from *o*-aminophenol or *o*-phenylenediamine instead of pyrocatechol.



I IV V

*Table 1*

**Ultraviolet absorption spectra in 1,2-dichloroethane ($\lambda_{max}$ in nm, and $\varepsilon_{max}$; s denotes shoulder)**

| Compound R / Absorption bands | IIa<br>H | | IIb<br>t-Bu | | IIc<br>1-Me-1-cyclohexyl | | V<br>— | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
| A | 390 | 5800 | 392 | 5300 | 392 | 5800 | 464s | — |
| | 381s | — | 381s | 5100 | 381s | 5200 | 426 | 3300 |
| | 374 | 5700 | 372 | 5300 | 377 | 5800 | — | — |
| B | 331 | 9800 | 330 | 9100 | 330 | 10000 | 360 | 12500 |
| | 318s | 7800 | 318s | 8200 | 318s | 8700 | 342s | 10500 |
| C | 280s | 6200 | 280 | 6600 | 281 | 6400 | — | — |
| D | 243 | 32000 | 243 | 34000 | 241 | 37000 | 266s | 11000 |
| | — | — | — | — | — | — | 244 | 20500 |

Compound V, which does not possess a pyrocatechol group, does not present the absorption band C at ca. 275 nm. There is a large bathochromic shift on passing from compounds II to V (replacing a pyrocatechol or benzodioxa group by two phenyl groups).

In the infrared absorption spectrum, whereas 2-amino-tropone (I) has $\nu$NH bands at 3260 and 3375 $cm^{-1}$, and $\nu$CO bands at 1607 and 1640 $cm^{-1}$, compounds II present $\nu$NH bands at 3360 and 3380 (IIa), 3330 (IIb) and 3360 (IIc), and $\nu CO + \nu 8aPh$ bands at 1610 and 1620 (IIa), 1620 (IIb) and 1619 $cm^{-1}$ (IIc). The origin of the doubling in IIa is not clear. Other strong bands due to the B—O and B—N bonds are at 1060, 1230, 1320 and 1420 $cm^{-1}$.

Compound V presents a broad $\nu$NH band at 3300 $cm^{-1}$ with a shoulder at 3350 $cm^{-1}$, and strong bands at 1620, 1604, 1559, 1472 (broad), 1440, 1416, 1309 (broad) and 1231 $cm^{-1}$.

The position of infrared absorption bands of V was unchanged in the range 1200—1650 $cm^{-1}$ in carbon tetrachloride or chloroform solutions, with one exception, namely the band at 1336 $cm^{-1}$ ($CCl_4$) shifted to 1342 $cm^{-1}$ ($CHCl_3$) indicating that this band is due to B—O stretching vibration.

*Acknowledgements.* Elementary analyses were performed by Maria Roman, infrared spectra were recorded by Elena Romaş, and ultraviolet spectra by Maria Paraschiv, to all of whom thanks are expressed.

## EXPERIMENTAL PART

The preparation of the three 2-*n*-butoxy-1,3-2-benzodioxaboroles III was described previously.[1]

*Compound IIa, R=H.* Equimolar amount sof 2-*n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole[1] and 2-aminotropone (1 g, 8.3 mmoles) in ethanol-free chloroform afforded a yellow crystalline product which was filtered off, dissolved in warm dichloromethane and precipitated by addition of benzene, m.p. 223°. Found : C, 64.84 ; H, 4.91 ; B, 5.14 ; N, 5.95. $C_{15}H_{10}BNO_3$ requires : C, 65.32 ; H, 4.22 ; B, 4.53 ; N, 5.86 %.

*Compound IIb, R = t-butyl.* Equimolar amounts of 2-aminotropone and 2-*n*-butoxy-4,6-di-t-butyl-1,3,2-dioxaboraindan[1] afforded immediately, on mixing their solutions in dry acetonitrile, a yellow precipitate which was recrystallized from acetonitrile, m.p. 318—9°. Found : C, 71.01 ; H, 7.32 ; N, 4.27. $C_{21}H_{26}BNO_3$ requires : C, 71.80 ; H, 7.46 ; N, 3.99 %.

*Compound IIc, R=1-methyl-1-cyclohexyl.* Similarly, 2-aminotropone and 2-*n*-butoxy-4,6-di-(1′-methyl-1′-cyclohexyl)-1,3,2-dioxaboraindan gave a light-yellow product, m.p. 254° (from acetonitrile). Found : C, 74.43 ; H, 8.38 ; N, 3.37 ; B, 2.51. $C_{27}H_{34}BNO$ requires : C, 75.17 ; H, 7.95 ; N, 3.24 ; B, 2.32 %.

*2,2-Diphenyl-1-oxa-3-azo-2-bora-1,2-dihydroazulene* (*V*). Equimolar amounts (8.3 mmoles) of 2-aminotropone and Flavognost were refluxed for 10 hours in benzene—ethanol. The solution was decanted after cooling from the oily residue formed at the bottom of the flask and petroleum ether was added. The yellow product which precipitated was filtered off and recrystallized from benzene—petroleum ether, m.p. 160° —161°. Found : C, 79.59 ; H, 4.75 ; B, 3.89 ; N, 5.38. $C_{19}H_{16}BNO$ requires : C, 80.05 ; H, 4.22 ; B, 3.79 ; H, 4.91 %.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, — ; FF 69, — ; DM 56, —. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; ALLEMAGNE FÉDÉRALE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi—Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hamngatan 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 — Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Renouvelez votre abonnement pour 1969

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 DEC 9

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală.**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), 1er vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1457, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R. P. R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

### À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), IVe vol.

I. P. „Informaţia" — c. 5717

43426

Lei 12

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13

N° 11

Novembre 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 13, 1395—1518 (1968), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction :*

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; P^r^ G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, N° 11 Novembre 1968

Page

I. G. MURGULESCU and IULIANA VARTIRES, On the standard potential of thin gold films . . . . . . . . . . 1397–1407
O. RADOVICI and G. KOVACS, The influence of specific adsorption of halide anions on anodic dissolution of zinc in neutral solutions . . . . . . . 1409–1414
D. PURDELA, Theory of $^{31}P$ n.m.r. chemical shifts. I. Expression of the nuclear magnetic shielding constant in a steady magnetic field . . . . . . . . 1415–1425
A. BALINT and Z. SIMON, Molecular orbital calculations in the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone series. I. A perturbational variant applied to the 3,6-dichloro-2,5-bis-phenylaminoderivatives with electron-donor and electron-acceptor groups . . . . . . . . . . 1427–1434
O. MANTSCH, N. BODOR und F. HODOȘAN, Kinetische Untersuchungen am System Essigsäureanhydrid-Salpetersäure-Essigsäure-Acetylnitrat . . . . 1435–1448 ✓
E. SEGAL and MIHAELA TEODORESCU, Chemisorption and photosorption on semiconductor thin films. Carbon monoxide-zinc oxide system . . . 1449–1455 ✓
C. N. ȚURCANU, Labelling study of $I-C_6H_4-SO_3Na$ with $^{131}I$ by isotopic exchange reaction . . . . . . . . . . 1457–1461 ✓
GH. MARCU et V. SĂCELEAN, Dosages indirects par la méthode de la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$. I. Dosage du sodium . . . . . . . . . . 1463–1467
C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU und GIZELLA NEMES, Extraktion von Zirkonium in flüssiger Phase mit n-Butanol. I . . . . . . . . . . . 1469–1476
CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU, Oxydes mixtes au titane. I. Synthèse de quelques complexes de titanyl-oxalate de cobaltammines 1477–1481
J. ZSAKÓ, LUCREȚIA ALMASI und L. PASKUCZ, Silberkomplexe der O,O-Diäthyl-aroylamido-thiophosphorsäuren . . . . . . . . . . . . . . 1483–1487
AMALIA CRUSOS, D. FELDMAN et CR. SIMIONESCU, Greffage mécanochimique des polyoxyméthylènes. II. Copolymères à monomères acryliques 1489–1496
AGLAIA CIOBANU, ILEANA VOZNIUC, M. BOSTAN, N. VOICULESCU et I. POPESCU, Combinaisons aluminium-arylamidiques. II. Réaction du triphénylaluminium avec les amines aromatiques bifonctionnelles . . . . 1497–1505
IOANA BALLY, ELISABETA CIORNEI and A. T. BALABAN, Heterocyclic organoboron compounds. X. Chelate compounds of (p-anisyl)-phenyl-borinic acid with 1,3-diketones . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1507–1510
ILEANA GOIA, H. H. MANTSCH and MARIA IONESCU, Acridine-N-oxides. III . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1511–1517 ✓

Rev. Roumaine Chim. **13**, 1395–1518 (1968), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1397 – 1407 (1968)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# ON THE STANDARD POTENTIAL OF THIN GOLD FILMS

I. G. MURGULESCU and IULIANA VARTIRES

Research Centre for Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received March 20, 1968*

Standard potentials of the couples $Au/AuCl_4^-$ ; $Au/AuCl_2^-$ and $AuCl_2^-/AuCl_4^-$ have been determined by e.m.f. measurement for the following electrochemical cell :

$$Ag/AgCl,\ HCl_{(c)}\ AuCl_4^-,\ AuCl_2^-/Au,$$

and from the value of the equilibrium constant of reaction :

$$3AuCl_2^- \rightleftharpoons AuCl_4^- + 2Au + 2Cl^- .$$

The gold electrode was formed by thin metallic films of varying thickness, obtained by vacuum evaporation on a glass support. The resulting values differ from those obtained by using bulk gold electrodes. The differences are so much the bigger as the films are thinner. The explanation of the phenomenon is given and the correlation between the decrease of the standard potential and the lowering of the heat of sublimation of the metal in thin films is shown.

## INTRODUCTION

Thin metallic films obtained by vacuum evaporation present a different physical structure from that of the bulk metal, a structure depending in its turn on the way in which the films are obtained. To render evident the change in the physical state of the metal in the case of gold, a study has been made of the variation of the different physical sizes presented by the films. We mention the studies undertaken by Chatterjee[1] and Rolfe[2] on the changes of lattice parameters which generally increase with decreasing thickness of the film, as well as the works carried out by Sachtler[3] and Vernier[4] to determine the variation of the work function of thermally stabilized and unstabilized films of gold. An increase in the work function according to the thickness of the film and its stability is noted.

---

[1] N. S. Chatterjee, *Indian J. Phys.*, **31**, 110 (1967).

[2] C. Rolfe, *J. Inst. Metals*, **94**, 148 (1966).

[3] W. H. M. Sachtler, C. J. H. Dorgelo and A. A. Holscher, *Surface Sci.*, **5** (2), 221 (1966).

[4] P. Vernier, E. Coquet and E. Boursev, *Compt. rend.*, Ser. A.B. 264 B, **13**, 986 (1967).

All these studies certify the presence of a partial disorganization of the crystal lattice of which the film is made. Under these circumstances, the inner energy of the system grows, and directly connected with this, the active state of the metal is stressed having its electrochemical counterpart in the displacement of the electrode equilibrium towards the formation of metallic ions.

In the present paper we have sought to determine the electrochemical behaviour of gold films obtained by vacuum evaporation on a glass support, by measuring their reversible electrode potentials. We have used films between 40 and 500 Å in thickness.

## EXPERIMENTAL

a) *Preparation of the gold electrode.* The gold electrode is made of gold films obtained by vacuum evaporation by means of a device described in a previous paper.[5]

To obtain an inert atmosphere in the evaporation room of the device, we previously washed it for half an hour with purified argon.[6] The flow of argon is so arranged as to maintain a constant pressure of approximately $10^{-1}$ torr in the installation, at which pressure the ionic bombardment also takes place using a 1.5 kV tension for 10 minutes. The outgassing of the supports is carried out at 350° during 4 hours at a pressure of $10^{-5}$ torr. We have chosen a depositing rate around 50 to 60 Å per minute.

Films of different thicknesses are prepared by changing only the depositing duration from one determination to another and keeping constant all other parameters having an influence on the structure of the film. The bulk thickness of the films was determined by UV spectrophotometric proportioning of gold after the method described by Lingane [7] and Evans.

b) *Materials.* The medium in which the measurements are carried out is made of hydrochloric acid, auric and aureous chloride at different concentrations. The solutions were prepared from Merck hydrochloric acid and triply distilled water. The aureous chloride is obtained by anodic polarization of a gold foil, in a deaerated hydrochloric acid solution, after a method described by Lingane.[7] Figure 1 illustrates schematically the cell in which aureous chloride is made. The cell contains a 100 ± 0.2 cc of hydrochloric acid solution, with a concentration established by titration, in which the gold foil *a*, which has to be anodically polarized and another electrode (the cathode) *c* are introduced. The latter is made of a silver wire electrolytically coated before use with a thick layer of silver chloride in a tube closed by sintered glass at its bottom. This was chosen as cathode because the reaction taking place in the cathodic compartment during polarization ($AgCl + e = Ag + Cl^-$) produces only chlorine ions in amounts equivalent to the $AuCl_2^-$ and $AuCl_4^-$ ions formed at the anode so that the composition of the solution is not significantly disturbed. The efficiency of the dissolution current of gold is 100%. The electrolyses were carried out with a current around 25 mA kept automatically constant up to a ± 10 μA precision by an amperostat built in our laboratory and represented schematically in figure 2.

The duration of the electrolysis was measured up to a ± 0.5 s precision. Immediately after having carried out the electrolysis, the anode *a* and the cathode *c* are removed from the cell and replaced by other electrodes identical to that shown in *b* (fig. 1) supporting the gold films.

---

[5] I. G. Murgulescu and I. Vartires, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 215 (1967).

[6] I. G. Murgulescu, O. Radovici and N. Totir, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 231 (1967).

[7] J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **60**, 332 (1962).

[8] D. H. Evans and J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 1 (1963).

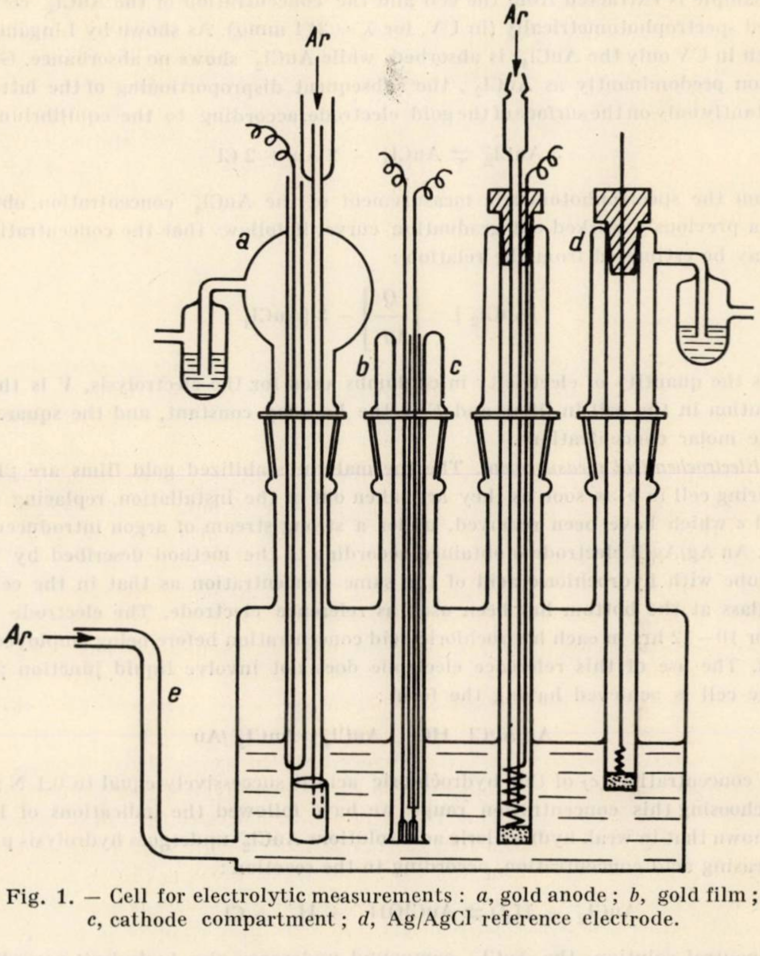

Ar
Ar
Ar
a
b
c
d
e
Ar

Fig. 1. — Cell for electrolytic measurements : *a*, gold anode ; *b*, gold film ; *c*, cathode compartment ; *d*, Ag/AgCl reference electrode.

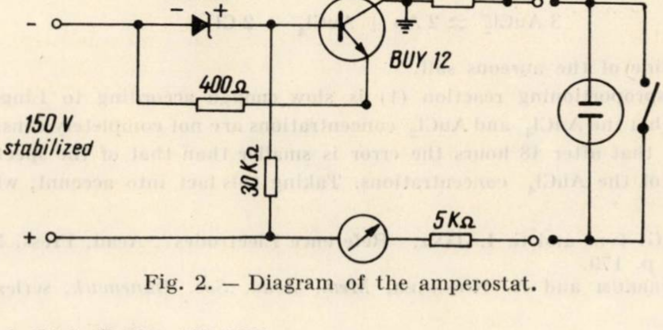

BZY 83
10Ω
−
+
-
BUY 12
400Ω
150 V
stabilized
30KΩ
+
5KΩ

Fig. 2. — Diagram of the amperostat.

A sample is extracted from the cell and the concentration of the $AuCl_4^-$ compound is determined spectrophotometrically (in UV, for $\lambda = 314$ mμ). As shown by Lingane [7] in this wavelength in UV only the $AuCl_4^-$ is absorbed, while $AuCl_2^-$ shows no absorbance. Gold enters the solution predominantly as $AuCl_2^-$, the subsequent disproportioning of the latter follows nearly instantly only on the surface of the gold electrode, according to the equilibrium

$$3\,AuCl_2^- \rightleftharpoons AuCl_4^- + 2\,Au + 2\,Cl^- \qquad (1)$$

From the spectrophotometric measurement of the $AuCl_4^-$ concentration, obtained by means of a previously worked out graduation curve, it follows that the concentration of the $AuCl_2^-$ may be estimated from the relation :

$$[AuCl_2^-] = \left[\frac{Q}{VF}\right] - 3\,[AuCl_4^-]$$

where $Q$ is the quantity of electricity in coulombs used for the electrolysis, $V$ is the volume of the solution in the cell in liters and $F$ is the Faraday constant, and the square brackets denote the molar concentrations.

c) *Electrochemical measurement.* The thermally unstabilized gold films are placed into the measuring cell in *b* as soon as they are taken out of the installation, replacing the sealed tips *a* and *c* which have been removed, under a strong stream of argon introduced through the arm *e*. An Ag/AgCl electrode *a* obtained according to the method described by Ives [9] and set in a tube with hydrochloric acid of the same concentration as that in the cell, with a sintered glass at the bottom has been used as reference electrode. The electrode was equilibrated for 10—12 hrs in each hydrochloric acid concentration before being employed for measurements. The use of this reference electrode does not involve liquid junction potentials. A galvanic cell is achieved having the form :

$$Ag/AgCl,\ HCl_{(c)}\ AuCl_4^-,\ AuCl_2^-/Au$$

where the concentration (*c*) of the hydrochloric acid is successively equal to 0.1 N ; 1 N and 2 N. In choosing this concentration range we have followed the indications of Bjerrum [10] who has shown that in weak hydrochloric acid solutions $AuCl_2^-$ undergoes hydrolysis progressing with decreasing acid concentration, according to the reaction :

$$AuCl_2^- + H_2O \rightleftharpoons AuClOH^- + H^+ + Cl^- \qquad (2)$$

In neutral solution, the $AuCl_4^-$ compound undergoes also hydrolysis according to the equation :

$$AuCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_3OH^- + H^+ + Cl^- \qquad (3)$$

The hydrolysis is totally hindered by the action of the free hydrochloric acid. It appears that as the concentration of the HCl and the temperature increase, the equilibrium

$$3\,AuCl_2^- \rightleftharpoons 2\,Au + AuCl_4^- + 2\,Cl^- \qquad (1)$$

shifts to the side of the aureous salt.

This disproportioning reaction (1) is slow enough according to Lingane[7] who has demonstrated that the $AuCl_4^-$ and $AuCl_2^-$ concentrations are not completely constant even after 142 hours, but that after 48 hours the error is smaller than that of the spectrophotometric determination of the $AuCl_4^-$ concentrations. Taking this fact into account, which according to Grübe[11] and Bjerrum[12,13] would be the main reason of the non-concording of the data in literature regarding the value of the standard potentials of gold, we have left the system to equilibrate for 48 hours, after which the $E$ (limit) stationary e.m.f. readings were made.

---

[9] I. Y. G. Ives and C. I. Janz, "Reference Electrodes", Acad. Press, New York and London, 1961, p. 179.

[10] N. Bjerrum and A. Kirshner, *Mem. Acad. Soc. Danemark*, series I, **5**, 1 (1918).

The e.m.f. was measured with a Feussener electrometer to a precision of 0.01 mV. The determinations were made at the temperature of 25° ± 0.02 by means of a $U_{10}$ type thermostat.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The electrochemical reaction in the studied galvanic cell is :

$$Ag + AuCl_2^- = AgCl + Au + Cl^- \tag{4}$$

and the e.m.f. observed at 25° is given by equation :

$$E = E^0_{Ag/AgCl} + E^0_{Au/AuCl_2^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{[AuCl_2^-]} \tag{5}$$

As the value of the $E^0_{Ag/AgCl}$ potential can be established with great precision, in our case, it is equal to 0.2233 V at 25°, and the concentrations of the $AuCl_2^-$ compound and of the $Cl^-$ ion are known, we may readily estimate the standard potential $E^0_{Au/AuCl_2^-}$ of the half-reaction $AuCl_2^- + e = Au + 2Cl^-$.

In calculating the standard potential we have used the concentrations for $AuCl_2^-$ and $Cl^-$ instead of the activity coefficients considering that, since the ratio of these activity coefficients is actually involved, the amount of which is near enough to the unit, the effect of ionic strength on the observed e.m.f. is much reduced.

For a temperature of 25°, the expression of the normal potential referred to the normal hydrogen electrode becomes :

$$E^0_{Au/AuCl_2^-} = E - E^0_{Ag/AgCl} + 0.05915 \frac{[Cl^-]}{[AuCl_2^-]} \tag{6}$$

The results of the measurements are given in tables 1, 2, 3.

*Table 1*

**2 N HCl (unstabilized films)**

| Thickness in Å | $E^0_{Au/AuCl_2^-}$ in V | $E^0_{Au/AuCl_4^-}$ in V | $E^0_{AuCl_2^-/AuCl_4^-}$ in V | Standard deviation in V | Equilibrium constant of reaction (1) $K$ | Molal heat of sublimation $\lambda^0$ in kcal/mole |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 1.1336 | 0.9992 | 0.9320 | 0.0008 | $0.47 \times 10^{-7}$ | 84.123 |
| 65 | 1.1372 | 1.0025 | 0.9352 | 0.0011 | $0.78 \times 10^{-7}$ | 84.206 |
| 90 | 1.1396 | 1.0152 | 0.9380 | 0.0005 | $0.39 \times 10^{-7}$ | 84.271 |
| 110 | 1.1403 | 1.0059 | 0.9387 | 0.0003 | $0.39 \times 10^{-7}$ | 84.277 |
| 135 | 1.1414 | 1.0070 | 0.9398 | 0.0002 | $0.54 \times 10^{-7}$ | 84.303 |
| 230 | 1.1474 | 1.0130 | 0.9458 | 0.0005 | $0.56 \times 10^{-7}$ | 84.441 |
| 265 | 1.1489 | 1.0145 | 0.9473 | 0.0002 | $0.54 \times 10^{-7}$ | 84.476 |
| 370 | 1.1520 | 1.0176 | 0.9504 | 0.0003 | $0.32 \times 10^{-7}$ | 84.547 |
| | | | | | $\overline{K} = 0.482 \times 10^{-7}$ | |

---

[11] G. Grübe, *Z. Elecktrochem.*, **35**, 703 (1929).

[12] N. Bjerrum, *Z. Elektrochem.*, **58**, 389 (1910).

[13] N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, **53**, 429 (1905).

*Table 2*

**1 N HCl (unstabilized films)**

| Thickness in Å | $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ in V | $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_4^-}}$ in V | $E^0_{\mathrm{AuCl_2^-/AuCl_4^-}}$ in V | Standard deviation in V | Equilibrium constant of reaction (1) $K$ | Molal heat of $\lambda^0$sublimation in kcal/mole |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 65 | 1.1363 | 1.0019 | 0.9347 | 0.0011 | $0.80\times 10^{-7}$ | 84.185 |
| 150 | 1.1432 | 1.0088 | 0.9416 | 0.0010 | $1.36\times 10^{-7}$ | 84.344 |
| 240 | 1.1474 | 1.0130 | 0.9458 | 0.0012 | $0.60\times 10^{-7}$ | 84.441 |
| 260 | 1.1483 | 1.0139 | 0.9467 | 0.0006 | $1.36\times 10^{-7}$ | 84.462 |
| 290 | 1.1488 | 1.0144 | 0.9472 | 0.0005 | $0.62\times 10^{-7}$ | 84.473 |
| | | | | | $\overline{K} = 0.95\times 10^{-7}$ | |
| for stabilized films | | | | | | |
| 500 | 1.1548 | 1.0204 | 0.9532 | 0.0002 | $1.22\times 10^{-7}$ | |

*Table 3*

**0.1 N HCl (unstabilized films)**

| Thickness in Å | $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ in V | $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_4^-}}$ in V | $E^0_{\mathrm{AuCl_2^-/AuCl_4^-}}$ in V | Standard deviation in V | Equilibrium constant of reaction (1) $K$ | Molal heat of sublimation $\lambda^0$ in kcal/mole |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 1.12995 | 0.9955 | 0.9283 | 0.0010 | $0.95\times 10^{-7}$ | 84.039 |
| 65 | 1.1339 | 0.9986 | 0.9310 | 0.0015 | $0.70\times 10^{-7}$ | 84.130 |
| 120 | 1.1401 | 1.0057 | 0.9385 | 0.0002 | $2.16\times 10^{-7}$ | 84.273 |
| 155 | 1.1423 | 1.0079 | 0.9407 | 0.0005 | $1.78\times 10^{-7}$ | 84.323 |
| 235 | 1.1472 | 1.0128 | 0.9456 | 0.0002 | $1.99\times 10^{-7}$ | 84.436 |
| 350 | 1.1517 | 1.0173 | 0.9501 | 0.0001 | $0.89\times 10^{-7}$ | 84.540 |
| | | | | | $K = 1.413\times 10^{-7}$ | |

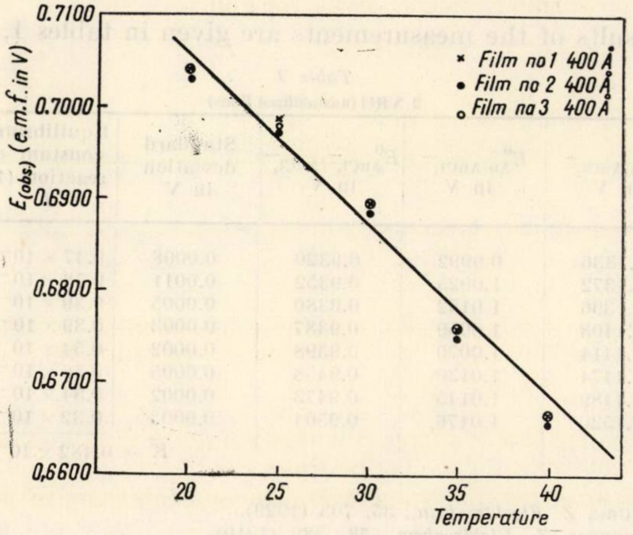


Fig. 3. — Dependence of $E$ (e.m.f. in V) on temperature in °C.

Figure 3 shows the variation of the (limit) potentials with the temperature for films of about 400 Å. We notice a decrease in the potentials with increasing temperature.

The values of the standard potentials of the couples: $Au/AuCl_2^-$ ; $Au/AuCl_4^-$ ; $AuCl_2^-/AuCl_4^-$ depending on the film thickness in Å, as well as the values of the equilibrium constant $K$ of reaction (1) are given in the tables. The value of the standard potential of the couple $Au/AuCl_2^-$ is computed from the experimental (limit) stationary values $E$ by means of relation (6). This appears to be considered the true value of the determining potential couple of gold as is evident from the constancy of the $E^0_{Au/AuCl_2^-}$ value in each hydrochloric acid concentration, being independent of the $AuCl_4^-$ concentration signalled during the equilibration of the system. If we compare the $E^0_{Au/AuCl_2^-}$ values of a film with a thickness e.g. of about 240 Å, we find the values 1.1474 V in 2 N HCl; 1.1474 V in N HCl and 1.1472 V in 0.1 N HCl, which are practically identical.

The standard potential of the couple $AuCl_2^-/AuCl_4^-$ is computed from the equilibrium constant $K$ in equation (1), at infinite dilution. As can be seen from figure 4, which gives the variation of the constant $K$ depending on the concentration of hydrochloric acid, we find, by extrapolation, $K = 1.52 \times 10^{-7}$ at infinite dilution. The standard potential of reaction (1) thus becomes:

$$E^0 = \frac{0.05915}{2} \log\,(1.52 \times 10^{-7}) = -0.2016\ \mathrm{V} \qquad (7)$$

By combination of this value $E^0$ with $E^0_{Au/AuCl_2^-}$ we are led to the standard potential $E^0{}_{AuCl_2^-/AuCl_4^-}$ of the reaction $AuCl_4^- + 2e = AuCl_2^- + 2\,Cl^-$.

Assuming the normal potentials of the couples $AuCl_2^-/AuCl_4^-$ and $AuCl_2^-$ to be known we may also compute the potential $E^0_{AuCl_4^-/Au}$ by applying Luther's rule[14] which gives for gold:

$$2E^0_{3/1} = 3E^0_{0/3} - E^0_{0/1}$$

whence

$$E^0_{0/3} = \frac{2E^0_{3/1} + E^0_{0/1}}{3} \qquad (8)$$

where

$$E^0_{0/3} \equiv E^0_{Au/AuCl_4^-}.$$

Figure 5 illustrates the plots of the experimental results.

The mean repeatability of the potentials for thinner films is up to ± 0.001 V; for thicker films (over 100 Å) it reaches ± 0.0005 V.

As it results from the data provided by tables 1—3 as well as from figure 5, normal potentials decrease with increasing thickness of the films, becoming more negative. This can be more easily seen for very thin films where a variation of the potential with the concentration of hydrochloric

---

[14] R. LUTHER, *Z. phys. Chem.*, **34**, 488 (1900).

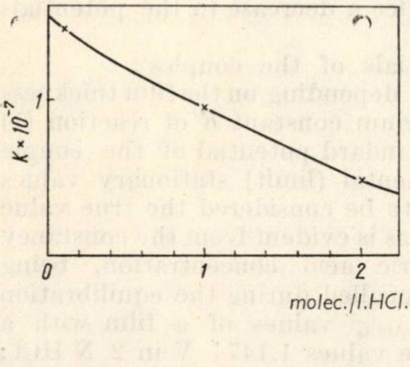


Fig. 4. — Dependence of the equilibrium constant of reaction (1) on hydrochloric acid concentration.

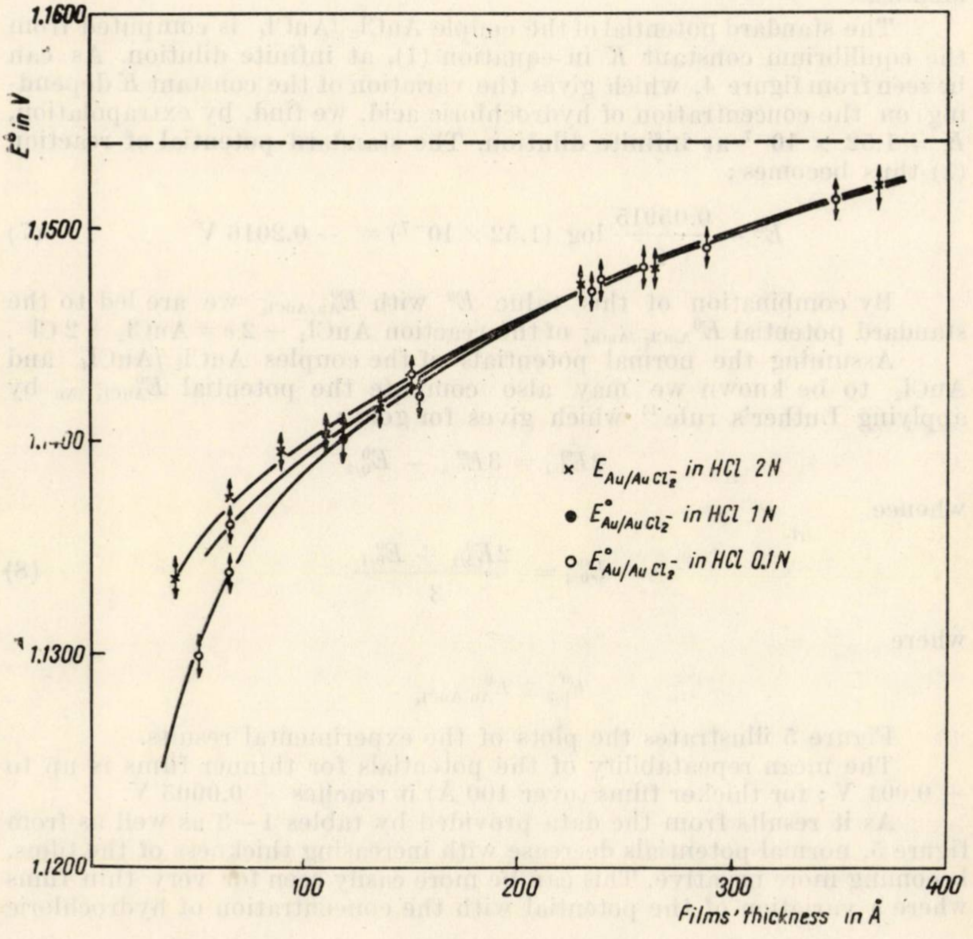


Fig. 5. — Dependence of the potential of the $Au/AuCl_2^-$ couple film thickness in Å and on hydrochloric acid concentration.

acid may also be noticed. For thicker films, the standard potential approaches the normal values of the bulk gold electrodes, being enclosed within the large enough limits mentioned in literature for $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ starting from 1.10 V up to 1.1543 V.[15-20] The value found in this paper is near enough to the value of 1.1543 V given by Lingane [7] which seems the most plausible.

Table 2 also presents the results of standard potentials obtained on a 500 Å stabilized film. The stabilization was obtained thermally, by heating the film immediately after its obtention at 350° for 45 min. The value of its standard potential is practically identical to that of the standard potential of a bulk electrode.

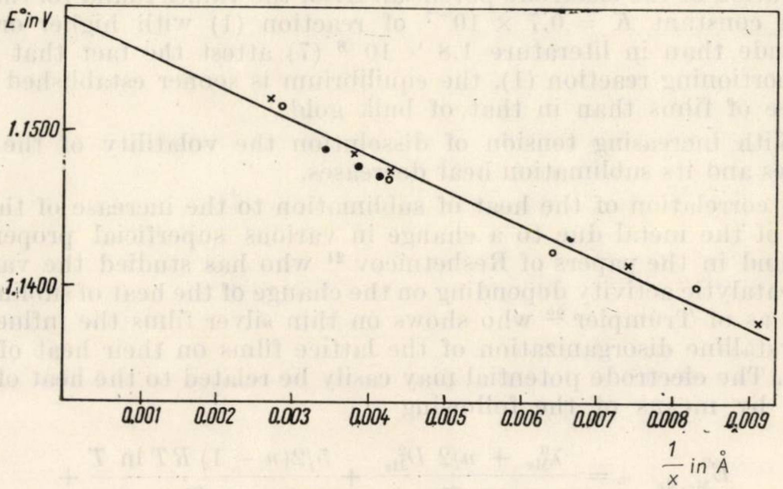


*Fig.* 6. — Variation of the potential of the $\mathrm{Au/AuCl_2^-}$ couple depending on the reciprocal of film thickness in Å. The values indicated by open circles are the potentials $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ in 2 N HCl; by solid circles the potentials $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ in 1 N HCl and by crosses the potentials $E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-}}$ in 0.1 N HCl.

Figure 6 represents the standard potentials depending on the reciprocal of the thickness of the film for films thicker than 110 Å. From this a dependence results with the form:

$$E^0 = 1.575 - \frac{A}{x} \tag{9}$$

where $x$ is the thickness of the film.

When the thickness of the film is expressed in Å, the constant $A$ takes the value of 2.1405. Thus, through extrapolation, for $x \to \infty$ we find 1.1575 which represents the value of the potential of a bulk elec-

---

[15] A. Abegg, *Z. Elektrochem.*, **13**, 440 (1907).

[16] C. Tschäppät and E. Robert, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 333 (1954).

[17] N. Bjerrum, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **57**, 432 (1948).

[18] W. M. Latimer, "Oxidation Potentials", Ed. II Prentice Hall, New York, 1952.

[19] R. H. Gerke and M. D. Rourke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1855 (1927).

[20] T. F. Buchrer and W. E. Roseveare, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1989 (1927).

trode. This value agrees well with the value of the normal potential of a bulk electrode of 1.1543 V given by Lingane [7] as well as with that of the standard potential of a stabilized film (1.1548 V).

The electrochemical behaviour rendered by the variation of the standard potential as shown above, is largely due to the partial disorganization of the crystal lattice which forms the film. In this way the energy of the ions of the lattice increases resulting in an increase of the "electrolytical dissolution tension" of the metal rendered immediately by a negativation of the electrode potential. Also, the values found for the equilibrium constant $K = 0.7 \times 10^{-7}$ of reaction (1) with higher order of magnitude than in literature $1.8 \times 10^{-8}$ (7) attest the fact that in the disproportioning reaction (1), the equilibrium is sooner established in the presence of films than in that of bulk gold.

With increasing tension of dissolution the volatility of the metal increases and its sublimation heat decreases.

A correlation of the heat of sublimation to the increase of the activation of the metal due to a change in various superficial properties is also found in the papers of Reshetnicov [21] who has studied the variation of the catalytic activity depending on the change of the heat of sublimation, as well as of Trümpler [22] who shows on thin silver films the influence of the crystalline disorganization of the lattice films on their heat of sublimation. The electrode potential may easily be related to the heat of sublimation by means of the following

$$\begin{aligned} E^0_{\mathrm{Me,Me}^{(+)n}} = {} & \frac{\lambda^0_{\mathrm{Me}} + n/2\, D^2_{\mathrm{H}_2}}{n\mathcal{F}} + \frac{5/2(n-1)\, RT \ln T}{n\mathcal{F}} + \\ & + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_0^T \left[ Cp_{\mathrm{Me}(s)} - n/2\, Cp_{\mathrm{H}_2(g)}\, \mathrm{d}T \right] + \\ & + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left[ - i_{\mathrm{Me}(g)} + n\left( i_{\mathrm{H}} + \frac{i_{\mathrm{H}_2}}{2} \right) \right] + \frac{\sum\limits^{n} I_i + n\, I_{\mathrm{H}}}{n} + \\ & + \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}}_{\mathrm{Hydr.}} - n\,\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr.}}}{n\mathcal{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}} - n\,\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathcal{F}} \end{aligned} \tag{10}$$

as stated in a former paper. [23] The symbols appearing in (11) have the following significance : $I_i$, $I_{\mathrm{H}}$ are the tensions of ionization of metal vapours, respectively of the $H_2$ atoms ; $\lambda^0_{\mathrm{Me}}$ is the molar heat of sublimation at 0°K ; $\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}}$ and $\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}}$ are the energies of hydration and dilution of the corresponding $\mathrm{Me}^{(+)n}$ and $\mathrm{H}^+$ ions ; $i_{\mathrm{Me}(g)}$, $i_{\mathrm{H}}$, $i_{\mathrm{H}_2}$ are the chemical constants of metal vapours, of hydrogen and of hydrogen molecules ; $Cp_{\mathrm{Me}(s)}$ is the heat capacity at constant pressure of the solid metal, and $D^0_{\mathrm{H}_2}$ is the molar heat of dissociation of gaseous hydrogen at 0°K. The other symbols have their normal significance.

---

[21] S. M. Reshetnikov and A. M. Sokolskaia, *Zhur. fiz. Khim*, **10**, 2412 (1966).

[22] G. Trümpler and H. E. Hintermann, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1947 (1957).

[23] I. G. Murgulescu and El. Constantinescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 5 (1963).

In the case of electrodes of the same metal, the difference of electrochemical behaviour between films and bulk metal can result only from the difference of the heats of sublimation and the heat capacities $Cp_{\mathrm{Me}(s)}$. The latter being small, their difference will be negligible. Equation (11) for the monovalent state of gold becomes :

$$E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-\,bulk}} - E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2^-\,film}} = 0.04337\ (\lambda^0{}_{\mathrm{Au\,bulk}} - \lambda^0{}_{\mathrm{Au\,film}}) \qquad (11)$$

and solving with reference to $\lambda^0{}_{\mathrm{Au\,film}}$ we obtain :

$$\lambda^0{}_{\mathrm{Au\,film}} = \lambda^0{}_{\mathrm{Au\,bulk}} - \frac{E^0_{\mathrm{Au\,/AuCl_2^-\,bulk}} - E^0_{\mathrm{Au/AuCl_2\,film}}}{0.04337} \qquad (12)$$

The values obtained by means of relation (12) for the heats of sublimation at 0°K of gold films of varying thickness which investigated, are given in the last columns of tables 1—3. For very thin films (of 40 to 50 Å) the decrease in the heat of sublimation is about 0.5 kcal.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1397—1407 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1409–1414 (1968)

# THE INFLUENCE OF SPECIFIC ADSORPTION OF HALIDE ANIONS ON ANODIC DISSOLUTION OF ZINC IN NEUTRAL SOLUTIONS

O. RADOVICI and G. KOVACS
Centre of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received March 29, 1968*

**The influence of the specific adsorption of $Cl^-$, $Br^-$ and $I^-$ ions in the presence of $SO_4^{2-}$ ions on the kinetics of zinc dissolution at different temperatures was studied. A reaction mechanism of anodic dissolution in the presence of $Cl^-$ ions is suggested. A linearity range is found on the anodic dissolution, where a Tafel like equation holds for the rate of the process; the slope of these Tafel lines is influenced by the concentration of adsorbed ions and by temperature.**

## INTRODUCTION

Zinc readily dissolves anodically in acid solutions and has a corrosion rate more reduced in neutral solutions due to formation of a protective film.[1]

The dissolution rate of zinc is affected by the presence of halide ions. Two important factors influencing the corrosion rate are the degree of adsorption of the halide ions and their tendency to form stable complex ions with the metal.[2] In the active state the formation of stable complex ions tends to accelerate corrosion. If stable complexes do not form, adsorption of halide ions reduces corrosion. In the passive state the breakdown of the film is accelerated both by the formation of stable complex ions and by the preferential adsorption of halide ions in place of film-healing oxygen. [3–7]

The nature of the zinc corrosion products formed in NaCl solutions has been investigated by Feitknecht [8–11] and co-workers, who found that β-$Zn(OH)_2$ and basic zinc chlorides are formed more frequently. According to Feitknecht, only the hydroxide exhibits the tendency to form compact layers.

---

[1] T. P. Hoar, *The anodic behaviour of metals*; in "Modern Aspects of Electrochemistry" edited by J. O' M. Bockris, Butterworths, London, 1959, p. 262.

[2] Ya. M. Kolotyrkin, "Transactions of the Symposium on Electrode Processes", John Wiley and Sons, New York, 1961, p. 191.

[3] K. Schwabe, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 663 (1963).

[4] G. M. Schmidt and N. Hackermann, *Ibid.*, **108**, 741 (1961).

[5] M. A. Streicher, *Ibid.*, **103**, 375 (1956).

[6] I. G. Murgulescu, O. Radovici and M. Borda, *Corrosion Sci.*, **5**, 613 (1965).

[7] O. Radovici, S. Ciolac and C. Vass, *Ibid.*, **7** 209 (1967).

[8] W. Feitknecht, *Werkstoffe u. Korrosion*, **6**, 15 (1955).

[9] W. Feitknecht, *Schweizer Archiv. angew. Wiss. Techn.*, **18**, 368 (1952).

[10] W. Feitknecht, *Métaux et Corrosion*, **22**, 192 (1947).

[11] W. Feitknecht and E. Haberli, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 922 (1950).

The present paper seeks to establish the influence of adsorbed halide ions on the anodic dissolution rate of zinc.

## EXPERIMENTAL

*The electrodes.* Figure 1 illustrates the working cell made of glass and the electrodes. The electrodes of 99.9995 percent pure zinc have been used as bars included in teflon plugs.

The working electrode has been polished mechanically, degreased in benzene, and cleaned in acetone. The solutions have been prepared from doubly distilled water and analytical reagents. The solutions were previously deaerated by bubbling purified argon.

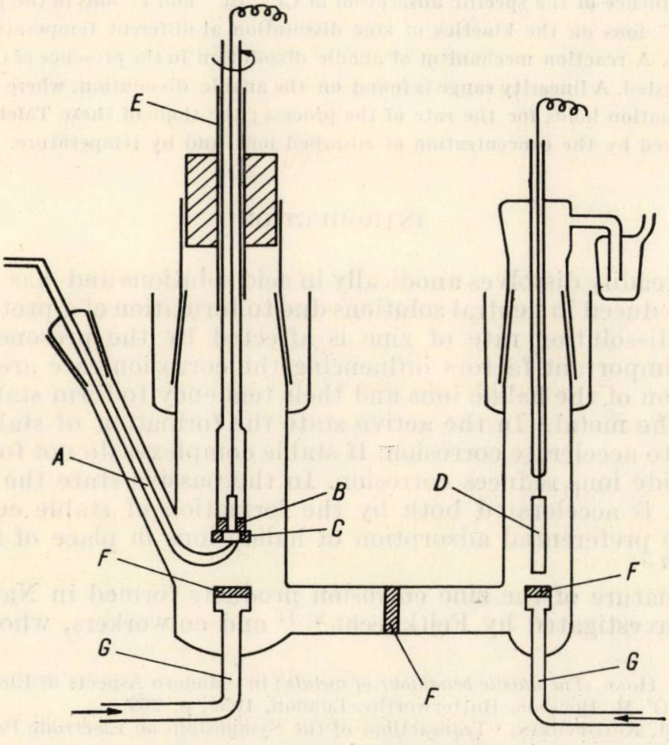


Fig. 1. — Electrochemical cell.
*A*, Haber Luggin capillary; *B*, teflon plug; *C*, zinc electrode; *D*, platinum electrode; *E*, stirrer guide; *F*, gas frite; *G*, gas inlet.

*Electrochemical measurements.* The polarization curves were obtained using the quasi-stationary potentiostatic technique. The rise in potential was of 10 mV/15 minutes. A saturated calomel electrode (SCE) has been used as reference, and a platinum plate as counter-electrode. All measurements were carried out at 20°, 40° and 60° ± 0.1°.

To avoid polarization due to concentration rotating disk electrodes have been used at a speed of 700—800 r.p.m.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The influence of the specific adsorption of electrolyte on the anodic dissolution rate of metals has been intensely studied these last years.[12] According to these papers, in the presence of halide ions $X^-$ and for a given pH value, the anodic dissolution of a metal may be expressed by a kinetic equation typical for charge transfer reactions :

$$i_a = k[X^-]^\alpha \exp\left[\frac{\beta z \mathcal{F}}{QT}\eta\right] \tag{1}$$

where $[X^-]$ is the concentration of halide ions, and other symbols have a meaning known from the theory of electrode processes. The activating effect of $X^-$ ions on the anodic corrosion of some metals may be explained as a sequence of successive reactions. The halide ions are specifically adsorbed at the metal surface frequently even at rather negative potentials

$$\mathrm{Me} + \delta X^- \rightarrow [\mathrm{Me} - X_\delta]^{-\delta} \tag{2}$$

There is a correlation between the ability of the anions to be adsorbed on a metal and their capacity to form complexes with its cations. The formation of these complexes at the metal surface leads to a weakening of the bonds between the surface atoms and the lattice of the metal. On the other hand, the formation of complexes implies also a variation in the energetic state of the particles reacting at the surface of the solution.[13]

Consequently, a specific adsorption of this nature is likely to lead to a diminution in the free energy barrier which controls the rate of the anodic dissolution process of the metal. When the potential becomes more positive, the metallic ions will pass to the solution forming complexes with the halide ions. This second step is represented by the reaction

$$[\mathrm{Me} - X_\delta]^{-\delta} \rightarrow [\mathrm{Me}\, X_\delta]^{n-\delta} + ne^- \tag{3}$$

The anodic dissolution of pure zinc in the presence of $Cl^-$, $Br^-$ and $I^-$ anions at 20°, 40° and 60°C is presented in Figures 3—8.

Figure 2 shows the electrochemical behaviour of zinc in solution of 0.5 N $Na_2SO_4$, which serves further as a supporting electrolyte.

Figures 3 and 4 show the anodic polarization curves of zinc at two concentrations of sodium chloride solution, 0.1 N and N, respectively,

---

[12] YA. M. KOLOTYRKIN, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209 (1961).

[13] YA. M. KOLOTYRKIN, *Izvest. Kazan. Akad. Nauk S.S.S.R.* (Otdel khim. Serii) **5**, 9 (1959).

*Table*

**Experimental electro**

| Sol. | $Na_2SO_4$ 0.5 N | | | NaCl 0.1 N | | | NaCl 1 N | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T°C | 20° | 40° | 60° | 20° | 40° | 60° | 20° | 40° | 60° |
| $b_1$(mV) | 3.6 | 3.4 | 5.6 | 8.3 | 6.2 | 3.2 | 2.8 | 3.2 | 3.2 |
| $i_{corr}$ (mA) | 10 | 17 | 2 | 7 | 8 | 8 | 5 | 5 | 15 |
| $E^0_{corr}$ (mV) | −1020 | −1080 | −1050 | −1030 | −1040 | −1025 | −1010 | −1040 | −1055 |

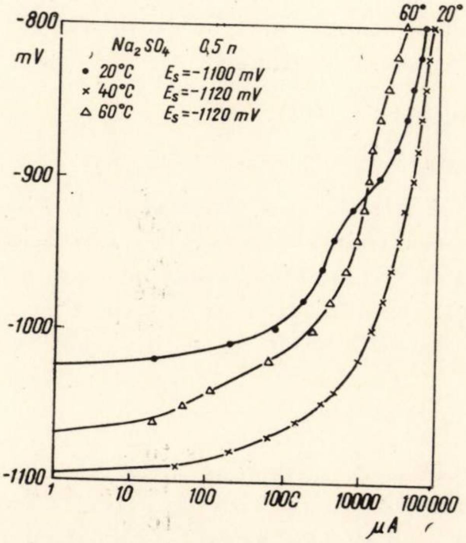


Fig. 2. — Anodic polarization curves in 0.5 N $Na_2SO_4$ sol.

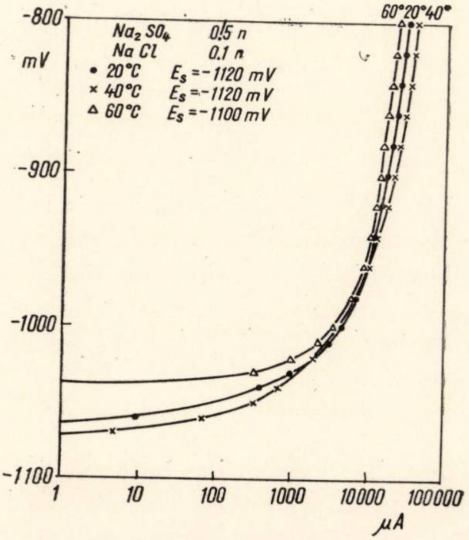


Fig. 3. — Anodic polarization curves in 0.1 N.NaCl sol.

in presence of sodium sulphate. The polarization curves show that the metal dissolves continuously and that Tafel slopes have low values (3−4 mV). Tafel slopes also decrease with increasing temperature and sodium chloride concentration as can be seen from table 1. This behaviour indicates that the adsorption of chloride ions in the potential range nearest to the steady state potential increases the dissolution rate.

Figures 5 and 6 show the polarization curves in sodium bromide solutions of 0.1 N and N concentration, respectively. The influence of bromide anions is smaller than in the case of chloride ions, according to Tafel slope values. The influence of iodide anion concentration on dissolution rate presents a more interesting case (Figures 7 and 8).

At low overvoltages the Tafel slopes are very low (2.5 mV), and consequently the metal dissolves vigorously under the influence of adsorbed iodide ions, but the dissolution rate is not markedly influenced by the concentration of iodide ions.

*1*

**chemical data**

| NaBr 0.1 N | | | NaBr 1 N | | | NaI 0.1 N | | | NaI 1 N | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20° | 40° | 60° | 20° | 40° | 60° | 20° | 40° | 60° | 20° | 40° | 60° |
| 3.2 | 3.3 | 8.7 | 4 | 3.7 | 5 | 2.3 | 2.6 | 2.4 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 7 | 6 | 8 | 7.5 | 20 | 19 | 12 | 18 | 9 | 5.5 | 10 | 11 |
| −990 | −1020 | −1015 | −1020 | −1030 | −995 | −1025 | −990 | −1030 | −1030 | −1010 | −1000 |

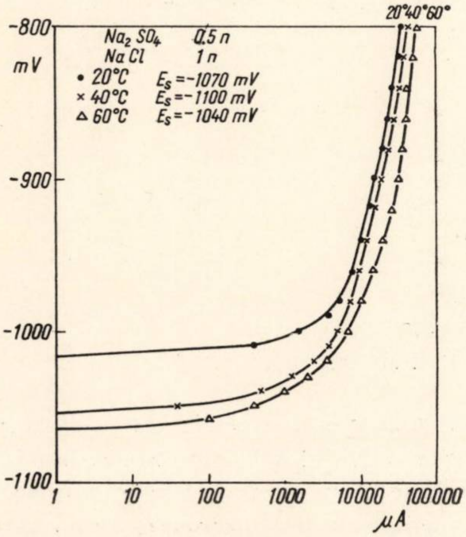


Fig. 4. — Anodic polarization curves in 1 N NaCl sol.

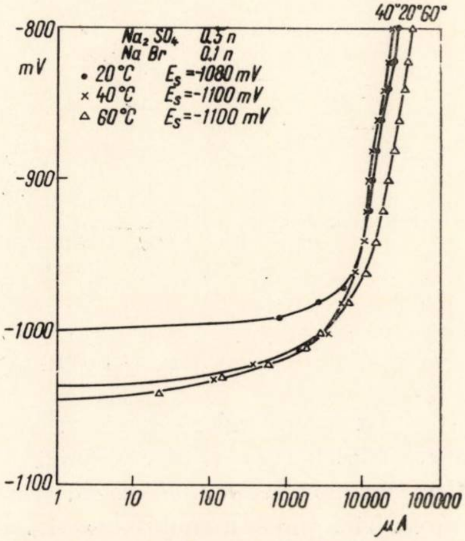


Fig. 5. — Anodic polarization curves in 0.1 N NaBr sol.

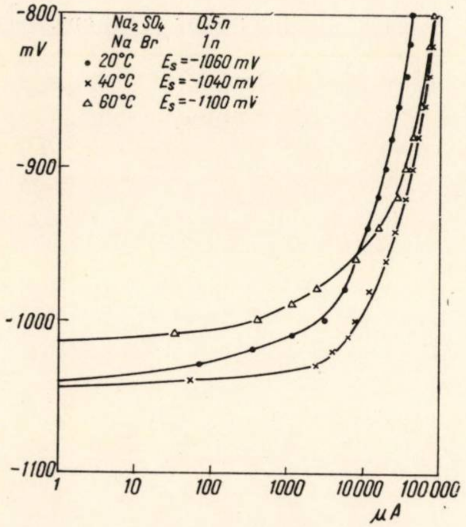


Fig. 6. — Anodic polarization curves in 1 N NaBr sol.

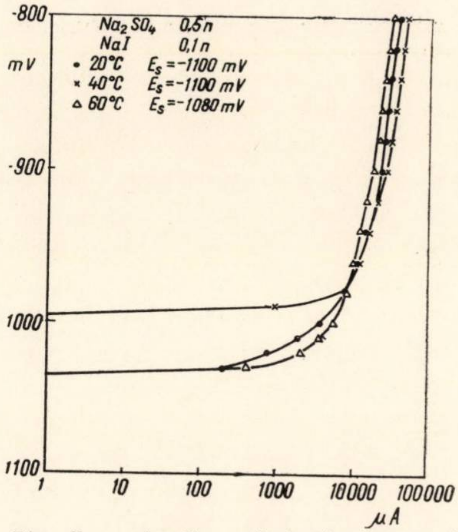


Fig. 7. — Anodic polarization curves in 0.1 N NaI sol.

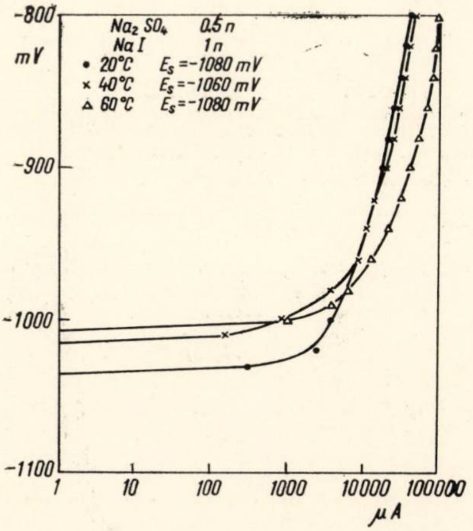


Fig. 8. – Anodic polarization curves in 1 N NaI sol.

## THE INFLUENCE OF TEMPERATURE

Experimental results carried out in supporting electrolyte solutions have shown that at high enough temperatures (>60°) the anodic dissolution becomes slower compared to the dissolution rate at lower temperatures. This phenomenon is due to the formation of a protective zinc oxide film, which slows down the dissolution rate of the metal.

No similar behaviour is observed when halide ions are added to the solution, i.e. the metal dissolution increases with increasing temperatures above 60°.

Revue Roumaine de Chimie, **13.** 1415–1425 (1968)

# THEORY OF $^{31}$P n.m.r. CHEMICAL SHIFTS. I EXPRESSION OF THE NUCLEAR MAGNETIC SHIELDING CONSTANT IN A STEADY MAGNETIC FIELD

D. PURDELA

Chemical Research Centre of the Academy, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Received February 26, 1968*

A theoretical expression of nuclear shielding for molecules in a steady magnetic field **H** is derived using second-order perturbation theory and the hypothesis that the effective magnetic field at the nucleus can be oriented in the direction of **H** and in the opposite direction depending respectively on the odd and even number of surrounding electrons at the nucleus. The expression has two distinct forms, one of which is equivalent to the Ramsey formula.

## INTRODUCTION

Since the discovery of the chemical shift in the nuclear magnetic resonance (n.m.r.) of the $^{31}$P nucleus by Knight [1] in 1949, the examined n.m.r. spectra of individual phosphorus compounds indicated that no simple or direct correlation of the shifts with the electronegativity of the atoms or groups bonded to phosphorus is discernible.[2–5] Much of the discussion, ranging from simple empiricism to quantum mechanics, has been concerned with the idea that other factors (such as the hybridization of phosphorus and $\pi$ bonding) besides electronegativity of the substituents can influence on the $^{31}$P chemical shift.[4,6–11] It should be emphasized, however, that caution must be exercised in relating the chemical shift to several parameters. In a previous paper,[12] based on an empirical modification of the Lamb [13] formula, it has been shown that the $^{31}P$ chemical shift in the $PX_3$ and $YPX_3$ class of compounds may be related only to the X—P—X bond angle and "magnetic configuration", with the latter term designating the phosphorus bond-orbital orientation relatively to the nuclear spin in an external magnetic field. In fact, such a correlation is to be expected on the assertion that both the chemical shift and hybridization depend upon the effect of substituents (including their number and electronegativity as well as other factors such as the mass and volume) but are related to it in different ways. Although the mentioned paper has been criticized[14] unfavourably in its extension to quadruply bonded phosphorus compounds and, by its highly empirical nature, did not contribute much to the understanding of $^{31}P$ chemical shifts, the obtained results suggested that no convenient correlation between these shifts and the nature of substituents could be found because the basic theory of n.m.r. in molecules is not completely satisfactory.

---

[1] W. D. Knight, *Phys. Rev.*, **76**, 1259 (1949).

[2] W. C. Dickinson, *Phys. Rev.*, **81**, 717 (1951).

[3] H. S. Gutowsky, D. W. McCall and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1953).

[4] H. S. Gutowsky and D. W. McCall, *J. Chem. Phys.*, **22**, 162 (1954).

[5] J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery and R. C. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5715 (1956).

[6] N. Muller, P. C. Lauterbur and J. Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3557 (1956).

[7] J. R. Parks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 757 (1957).

[8] E. Fluck and K. Issleib, *Chem. Ber.*, **98**, 2674 (1965); *Z. Naturforschg.*, **20b**, 1123 (1965).

[9] S. O. Grim and W. McFarlane, *Nature*, **208**, 995 (1965).

[10] H. S. Gutowsky and J. Larmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3815 (1965).

[11] J. H. Letcher and J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 815 (1966).

The purpose of the present paper was to establish an expression of the nuclear magnetic shielding constant on the premise that a well-defined nuclear-electron interaction in conjunction with the theory given by Ramsey [15] can lead to the correct approach. In this endeavour only molecular forms which possess at least $C_{3v}$ symmetry have been chosen as the object of study because of the simplicity involved in the mathematical treatment. Since the nuclear spin quantum number $I = 1/2$ for the $^{31}P$ nucleus, the characteristics of nuclear magnetic shielding of nuclei with $I \geqslant 1$ will not be discussed here.

## BASIC HYPOTHESIS

Although the local magnetic field near a particular nucleus depends on its chemical environment and is influenced by a number of factors including the polarization of remote parts of the sample, magnetic moments (nuclear and electronic) of neighboring molecules, and intramolecular effects due to other nuclei and electrons in the same molecule, we shall restrict the problem only to the dependence on its surrounding electrons. Since the shape of a molecule is determined by the distribution of both nuclear and electronic charges within it, there is at any instant a constant number $z'$ (integral or fractional) of electronic charges around a given nucleus $N$ of the molecule. Concerning this number and magnetic shielding of the nucleus $N$, the following hypothesis will be developed with respect to diamagnetic molecules. Depending on the odd and even number $Z'$ of surrounding electrons at the nucleus $N$, the effective magnetic field (that is the induced magnetic field in electromagnetism) at this nucleus can be oriented in the direction of the applied magnetic field and in the opposite direction, respectively. In referring to $Z'$ later we must keep in mind that it is an integer when $z'$ lies between half-integral values. Thus $Z' = 6$ for values of $z'$ in the range from 5.5 to 6.5. Since $Z' = 0$ for values of $z'$ in the range from 0.0 to 0.5, this situation will be treated as similar to those where $Z'$ is even.

---

[12] D. Purdela, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 949 (1965).

[13] W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, **60**, 817 (1941).

[14] S. O. Grim, W. McFarlane and E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 781 (1967).

[15] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952), and related references.

A molecule is said to have a diamagnetic susceptibility if the induced magnetic field has orientation opposed to the applied magnetic field, whereas a paramagnetic susceptibility arises from a magnetic field induced in the same direction; the diamagnetism and paramagnetism being associated with the paired and unpaired electron spins, respectively. Therefore, the above hypothesis suggests a somewhat similar situation with respect to the local induced magnetic field at a given nucleus of a diamagnetic molecule, although such a molecule per assembly has no unpaired spinning electron.

## DEFINITION USED FOR THE NUCLEAR MAGNETIC SHIELDING CONSTANT

For the nucleus $N$ of magnetic moment $\boldsymbol{\mu}$ in an atom or molecule that is acted on by a uniform external magnetic field $\mathbf{H}$, the shielding tensor $\boldsymbol{\delta}$ was defined by the relation [15]

$$W - W' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H} + \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H} \qquad (1)$$

where $W$ is the energy corresponding to the term $(-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H})$ which represents the direct interaction between the nuclear moment and the external field, while the energy $-W'$ corresponds to the second term $(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ representing the coupling of $\boldsymbol{\mu}$ and $\mathbf{H}$ by the surrounding electrons of the nucleus $N$; that is, the electronic motion in the external field $\mathbf{H}$ produces an effective field $(-\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ at this nucleus, which has to be added to $\mathbf{H}$. According to the hypothesis given in the preceding section, the effective field can be $(\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ and $(-\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ depending on the negative and positive value of $(-1)^{z'}$, respectively. Taking also into account that $W'$ corresponds to the second term given as $(-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$, equation (1) becomes

$$W - (-1)^{z'} W' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H} + (-1)^{z'}\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H}. \qquad (2)$$

Since molecular rotation in liquids or gases is rapid compared with any signal width due to anisotropy of the shielding tensor, the position of the n.m.r. signal in such conditions is determined by the mean component of $(\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ or $(-\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{H})$ along the direction of $\mathbf{H}$ averaged over many rotations. If we carry out this averaging process, the second-rank tensor $\boldsymbol{\delta}$ can be replaced by the scalar $\sigma$, which represents the mean of the three principal components ($\sigma_{xx}$, $\sigma_{yy}$, and $\sigma_{zz}$) when only the steady field $\mathbf{H}$ is acted on the sample. In an n.m.r. experiment we have, in addition, another smaller field $\mathbf{H}_1$, a field oscillating along the axis of a coil mounted perpendicular to $\mathbf{H}$, so that $\sigma$ cannot be simply expressed as the mean of the three principal components because both $\mathbf{H}$ and $\mathbf{H}_1$ are acted on the sample. For this reason, as we shall see in the following paper, a clear distinction between the expression of $\sigma$ in a steady magnetic field and its expression at the resonance must be taken into consideration. However, we can still define the nuclear magnetic shielding constant $\sigma$ by the expression

$$(-1)^{z'} W' = -(-1)^{z'}\sigma\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}. \qquad (3)$$

Thus, from this expression, it follows that $\sigma$ is defined in terms of the generally [15-18] accepted relation ($W' = \sigma \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$), except the sign and the formalism introduced through the multiplication of both relation sides by $(-1)^{z'}$. Although the sign convention might be appreciated as unimportant, it should be pointed out that the equations which we shall derive later are really applicable only if $\sigma$ is given by expression (3). The formalism involved in this expression is also important because it is possible to show that the Ramsey[15] formula is only one of the two possible forms for $\sigma$ in molecules. In order to demonstrate such a situation we shall make use of the same sort of formalism with respect to all energy entities that are to be taken into account.

The quantum mechanical signification about the above considerations may be given as follows. When the nucleus $N$ of magnetic moment $\boldsymbol{\mu}$ in an atom or molecule is placed in a magnetic field, $\mathbf{H}$, the energy of the system, $E$, becomes

$$E = -\mu H \cos \xi + (-1)^{z'} \sigma \mu H \cos \xi \tag{4}$$

where $\xi$ is the angle between $\boldsymbol{\mu}$ and $\mathbf{H}$. Since the magnetic moment and angular momentum behave as parallel vectors, it is convenient to specify magnetic properties in terms of the magnetogyric ratio $\gamma$ defined by

$$\mu = \gamma \hbar / \sqrt{I(I+1)} \tag{5}$$

where $\hbar = h/2\pi$ and $h$ is Planck's constant. According to quantum mechanics, $\xi$ cannot take on all possible values but only those leading to [19]

$$\cos \xi = m / \sqrt{I(I+1)} \tag{6}$$

where $m$, the nuclear magnetic quantum number, may have the values $I$, $(I-1), \ldots, (-I+1)$, $-I$. Substitution of equations (5) and (6) into equation (4) gives

$$E = -m \gamma \hbar H [1 - (-1)^{z'} \sigma]. \tag{7}$$

For nuclei with spin $I = 1/2$, for which the only possible values of $m$ are $\pm 1/2$, two nuclear spin energy levels exist,

$$E_1 = -(1/2) \gamma \hbar H [1 - (-1)^{z'} \sigma] \tag{8}$$

and

$$E_2 = -(-1/2) \gamma \hbar H [1 - (-1)^{z'} \sigma]. \tag{9}$$

It should be remembered that the two different directions of nuclear spin are expressed by + and − signs, but for spin direction $I = -1/2$ there

---

[16] J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959, Chap. 7.

[17] J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1965, Chap. 3.

[18] G. Mavel, "Théories moléculaires de la Résonance magnétique nucléaire", Dunod, Paris, 1966, Chap. 3.

[19] See W. D. Phillips, in "Determination of Organic Structures by Physical Methods", Vol. 2, ed. by F. C. Nachod and W. D. Phillips, Academic Press, New York and London, 1962, p. 401.

are the same possible values of $m$ and consequently the same spin states as for $I = +1/2$. As we shall see, this remark is of help in understanding certain trends in chemical shift behaviour. In any case, the energy difference between the two energy levels is

$$\Delta E = \gamma \hbar H[1 - (-1)^{Z'}\sigma]. \tag{10}$$

Consequently, the two nuclear spin energy levels, which are degenerate in the absence of a magnetic field, in the presence of such a field split as shown in figure 1 if we assume only positive values $\sigma$. When $Z'$ is odd and even, the energy quantum required for a transition between states is increased and decreased, respectively, and therefore resonance will occur respectively at an upper and lower frequency as compared to the situation of the bare nucleus ($\sigma = 0$) in the field. Alternatively, if the experiment is performed by varying the field $H$ until resonance is obtained at a fixed frequency, the applied field will imply to have, when $Z'$ is odd and even, a smaller and larger value, respectively, than the value corresponding to the bare nucleus.

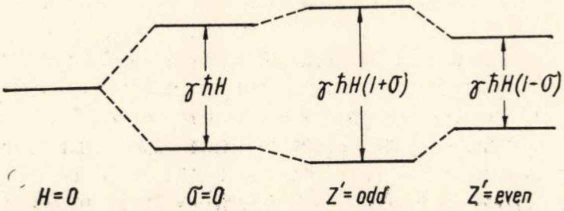


Fig. 1. — Effects of electronic shielding on nuclear spin energy levels of a nucleus with spin $I = 1/2$. Depending on the odd and even number $Z'$ of surrounding electrons at the nucleus, the difference of energy (given in terms of $\gamma\hbar H$) between the two levels is increased and decreased, respectively, as compared to the corresponding energy difference of the bare nucleus ($\sigma = 0$) in the field.

## THE CONCEPT OF "MAGNETIC CONFIGURATION"

There are four ways in which we can exhibit graphically the induced current due to the rotation of an electron, $e$, about the direction of a steady magnetic field, **H**, parallel to the $z$ axis of a Cartesian-coordinate system in which the nucleus $N$ with magnetic moment $\mu$ is the origin. These four possibilities are illustrated in figure 2. It is seen that the positive $z$ axis is taken roughly in the direction of $\mu$. If we consider the electron at distance $r$ from the nucleus $N$, each possibility is fully defined by the magnitude of $\varphi$, that is the angle between $r$ and **H** plus the angle between $z$ and **H**. In view of the fact that we shall frequently employ only the magnitude of $\varphi$ in order to specify a certain possibility, it may be desirable just now to characterize shortly all possibilities.

From figure 2 it is obivous that $I$ and $II$ do not differ from one another in the Larmor precession that is inverse to the orbital motion of *e* because the direction of nuclear spin is taken $I = +1/2$. As a consequence, they imply a left circularly polarized $\mathbf{H}_1$ at the resonance, since this secondary magnetic field must rotate in synchronisation with the Larmor precession in order to change the magnetic energy of the systems. The distinctive feature between *I* and *II* lies in the fact that their orbital motions of *e* are symmetrical as a mirror reflection, and consequently cannot be superposed. For this reason we could refer to one of these possibilities as a "magnetic configuration". Following the notation developed previously,[12] the possibilities *I* and *II* may therefore be called the magnetic configurations *A* and *B*, respectively. The only possible background for explaining the difference between *A* and *B* is that they have opposed, or antiparallel, electron spin. For convenience it is still arbitrarily assumed that *A* and *B* have respectively the values $+1/2$ and $-1/2$ of the electron spin quantum number. In the general case of a number $z'$ of electronic charges around the nucleus *N*, there is need for us to consider, instead of the electron spin quantum number, the ratio $S/n_s$, where *S* represents the resultant spin and $n_s$ is the number of unpaired spinning electrons. Since $z'$ is integral or fractional, $n_s$ may be zero or an integral or fractional number.

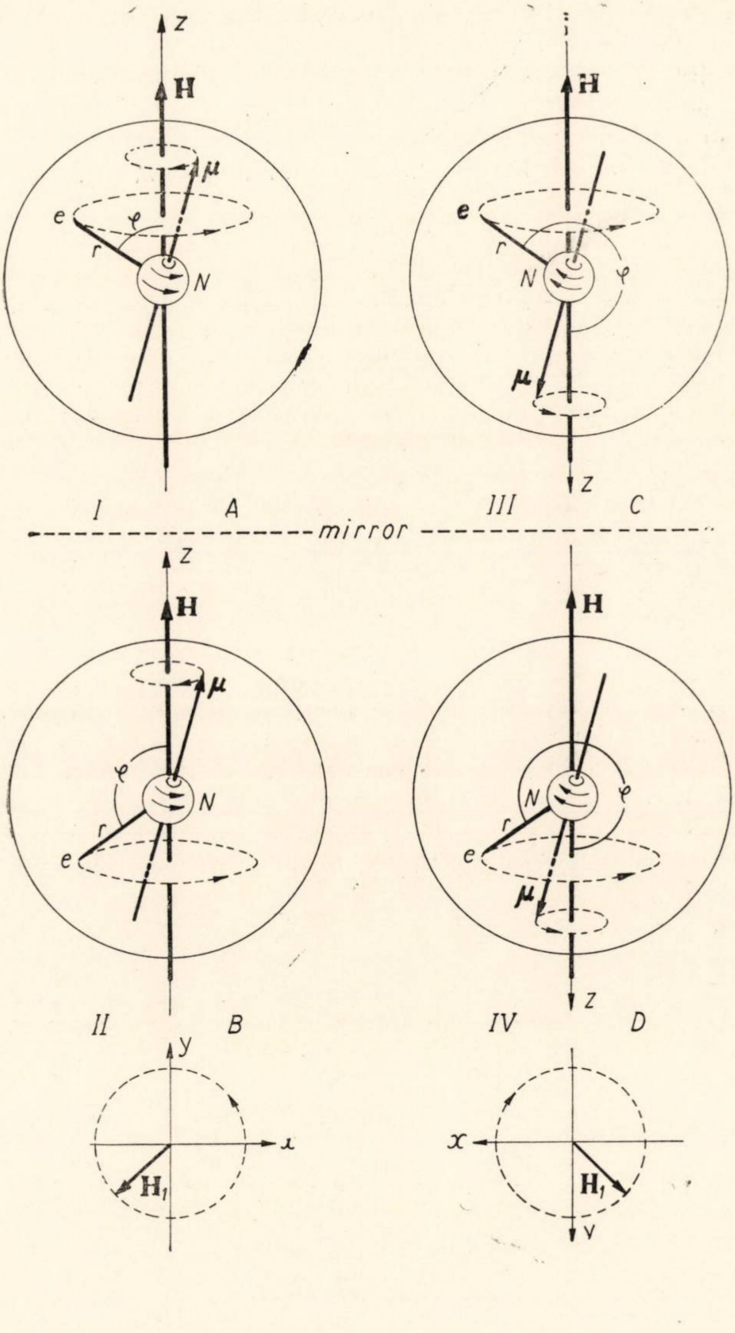
Now we can see from Fig. 2 that *III* and *IV* differ from one another in the same manner as *A* and *B*, but they show an essential difference from the last ones. For, as the direction of nuclear spin is taken $I = -1/2$, the Larmor precession of both *III* and *IV* is corresponding to the orbital motion of *e*, and implies a right circularly polarised $\mathbf{H}_1$ at the resonance. It may be well, therefore, that *III* and *IV* are called the magnetic configurations *C* and *D*, respectively.

For the sake of our later discussion on the magnetic configuration assignment for a given system it is convenient at this stage to make two assumptions :

(i) that, at least for a nucleus with spin $I = 1/2$ in a magnetic field **H**, the putting into or stripping off of an electron from the shielding of the nucleus causes the inversion of the nuclear spin direction with respect to **H**, in the manner that $I = +1/2$ becomes $I = -1/2$ and *vice versa*;

---

Fig. 2. — Representation of the four possibilities (magnetic configurations) of rotation of an electron, *e*, with respect to the direction of the nuclear magnetic moment $\boldsymbol{\mu}$ and the direction of a steady magnetic field, **H**, parallel to the $z$ axis of a Cartesian-coordinate system in which the nucleus *N* is the origin. The positive $z$ axis is taken roughly in the direction of $\boldsymbol{\mu}$, so that each possibility is fully defined by the magnitude of $\varphi$, which represents the angle between *r*, the distance of *e* from *N*, and **H** plus the angle between $z$ and **H**. *A* and *B* do not differ from one another in the Larmor precession, which implies a left circularly polarised magnetic field, $\mathbf{H}_1$, at the resonance, but they show a difference in their orbital motions of *e*, that are symmetrical as a mirror reflection. *C* and *D* differ from one another in the same manner as *A* and *B*, but they show an essential difference from the last ones in the Larmor precession, which implies a right circularly polarised $\mathbf{H}_1$ at the resonance.


z
H
μ
e
φ
r
N
I
A
H
e
r
N
φ
μ
z
III
C
mirror
z
H
μ
φ
N
r
e
II
B
H
N
r
φ
e
μ
z
IV
D
y
x
H1
x
H1
y

(ii) that the interdependence between $Z'$ and the nuclear and electron spin directions may be expressed by the relation

$$(-1)^{z'} = n_S I / n_I S \tag{11}$$

where $n_I$ represents the number of unpaired spinning protons and/or neutrons, that is $n_I = 1$ when $I$ is half integral.

Granting that any assignment of magnetic configuration must obey the above rules, it will be convenient to summarize our discussion in the form given in table 1. In this way we can see that $A$ and $D$ are associated with $Z' =$ even, and parallel resultant spins of the nucleus and electrons; while $B$ and $C$ are associated with $Z' =$ odd, and opposed resultant spins. But for deciding what magnetic configuration is allowed, it is imperative to know $\varphi$ or $z'$. Since the magnetic configuration is the same when $\varphi$ is expanded by multiples of $2\pi$ (or, in other words, when $z'$ is increased or decreased by multiples of 2), calculations implying the $\varphi$ angle can be reduced to one of the first four trigonometrical quadrants.

*Table 1*

**Magnetic configuration assignments**

| Trigonometrical quadrant, | $\varphi$ radians | $\frac{I}{n_I}$ | $\frac{S}{n_S}$ | $Z'$ | $z'$ | Magnetic configuration |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *I*, | $0-\pi/2$ | $+1/2$ | $+1/2$ | 0 | $0.0-0.5$ | *A* |
| *II*, | $\pi/2-\pi$ | $+1/2$ | $-1/2$ | 1 | $0.5-1.0$ | *B* |
| *III*, | $\pi-3\pi/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | 1 | $1.0-1.5$ | *C* |
| *IV*, | $3\pi/2-2\pi$ | $-1/2$ | $-1/2$ | 2 | $1.5-2.0$ | *D* |
| *V*, | $2\pi-5\pi/2$ | $+1/2$ | $+1/2$ | 2 | $2.0-2.5$ | *A* |

Naturally enough, there are uncertain features in the above magnetic configuration picture. On the one hand, the convention introduced by the choice of the nuclear spin directions as shown in Fig. 2 may or may not be so. The reversal of this convention implies, for $A$ and $B$, a right circularly polarised $\mathbf{H}_1$ at the resonance, and a left one for $C$ and $D$. On the other hand, an apparent error occurs from the fact that if we choose any one electron, it implies to have both spin directions. This is also valid whichever nucleus we choose. Only for a given nuclear-electron system in a magnetic field we may consider either one or the other of the two spin directions as suggested by equation (11). In fact, there is no need for us to suppose the "spinning" in the sense of a real rotation; indeed, as Dirac showed in 1928 with respect to the electron spin, it appears automatically as soon as the Schrödinger equation is made relativistically satisfactory.

## EXPRESSION OF $\sigma$ IN A STEADY MAGNETIC FIELD

We have already mentioned that, in a steady magnetic field, **H**, the scalar $\sigma$ as the mean of the three principal components can be calculated. Thus, the problem is first to obtain a component of $\sigma$, i.e. $\sigma_\lambda$ for the orientation $\lambda$. We may do this by considering the electron upon the projection of $r$ onto the $xy$ plane, therefore upon the cylindrical radius about the field axis. Since $(x^2 + y^2) = r^2 \sin^2\varphi$ and $r^2 = (x^2 + y^2 + z^2)$, then for a spherically symmetric electron distribution $x^2 = y^2 = z^2$ and consequently $(x^2 + y^2) = (2/3)\, r^2$.

In order to obtain $\sigma_\lambda$ we have to calculate the interaction energy $W'_\lambda$. The expression of $W'_\lambda$ which we shall now derive is based, in principle, on the treatment given by Ramsey [15] using perturbation theory, but applying here the hypothesis mentioned in the second section.

The theory applies only to molecules which, in the absence of an applied magnetic field, have no resultant electron spin or electron orbital angular momentum. The nuclei are considered as stationary attracting centres, on account of their relatively large mass. For such a molecule, symmetrical about the $z$ axis, that is acted on by **H**, the vector potential $\mathbf{A}_k$ at the $k$th surrounding electron of the nucleus $N$, taken as the origin of the coordinate system and possessing the magnetic moment $\boldsymbol{\mu}$, is given by

$$\mathbf{A}_k = \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_k}{2} + \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_k}{r_k^3} \tag{12}$$

where $r_k$ is the distance of the $k$th electron from the nucleus $N$.

Since we have decided to make use of the formalism of equation (3) with respect to all energy entities, we multiply both sides of the resultant vector potential with the factor $(-1)^{z'}$

$$\sum_{k=1}^{Z'} (-1)^{z'} \mathbf{A}_k = \sum_{k=1}^{Z'} (-1)^{z'} \left( \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_k}{2} + \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_k}{r_k^3} \right). \tag{13}$$

The same multiplication is also to be made on the Hamiltonian, $\mathcal{H}$, in the absence of an applied magnetic field

$$(-1)^{z'} \mathcal{H} = \sum_{k=1}^{Z'} \frac{(-1)^{z'}}{2M} \mathbf{p}_k^2 + (-1)^{z'} V \tag{14}$$

where $M$ is the electron mass, $\mathbf{p}_k$ is the generalised momentum, and $V$ is the scalar potential. In the presence of a magnetic field **H**, the Hamiltonian becomes

$$(-1)^{z'} \mathcal{H}' = \sum_{k=1}^{Z'} \frac{1}{2M} \left[ (-1)^{z'/2} \mathbf{p}_k + \frac{e}{c} (-1)^{z'} \mathbf{A}_k \right]^2 + (-1)^{z'} V \tag{15}$$

where $e$ is the electron charge and $c$ is the velocity of light. The Hamiltonian representing the perturbation, that is the difference between

$(-1)^{z'}\mathscr{H}'$ and $(-1)^{z'}\mathscr{H}$, may be expressed as the sum of two terms

$$(-1)^{z'}\mathscr{H}_1+(-1)^{z'}\mathscr{H}_2=\frac{e^2}{2Mc^2}\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{2z'}\mathbf{A}_k^2+\frac{e}{Mc}\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{3z'/2}\mathbf{p}_k\cdot\mathbf{A}_k. \tag{16}$$

The change of energy or the interaction energy, $(-1)^{z'}W'$, is now obtained by applying first-order perturbation theory to $(-1)^{z'}\mathscr{H}_1$, and second-order perturbation theory to $(-1)^{z'}\mathscr{H}_2$, so that

$$(-1)^{z'}W'=\langle 0|(-1)^{z'}\mathscr{H}_1|0\rangle-\sum_{n'(\neq 0)}\frac{\langle 0|(-1)^{z'}\mathscr{H}_2|n'\rangle\langle n'|(-1)^{z'}\mathscr{H}_2|0\rangle}{(E_{n'}-E_0)'} \tag{17}$$

where the sum over $n'$ is over all excited states and $(E_{n'}-E_0)'$ is the excitation energy.

In order to obtain the interaction energy $(-1)^{z'}W'_\lambda$ for the orientation $\lambda$, we may consider

$$\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{z'}\mathbf{A}_k=\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{z'}\left(\frac{H}{2}+\frac{\mu}{r_k^3}\right)(-y_k,\,x_k,\,0) \tag{18}$$

Now

$$\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{2z'}\mathbf{A}_k^2=\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{2z'}\left(\frac{H}{2}+\frac{\mu}{r_k^3}\right)^2(x_k^2+y_k^2) \tag{19}$$

and

$$\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{3z'/2}\mathbf{p}_k\cdot\mathbf{A}_k=\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{3z'/2}\left(\frac{H}{2}+\frac{\mu}{r_k^3}\right)(x_k p_{ky}-y_k p_{kx}). \tag{20}$$

Since $p_{ky}$ and $p_{kx}$ may be replaced with the operators $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial y_k}$ and $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial x_k}$, respectively, equation (20) becomes

$$\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{3z'/2}\mathbf{p}_k\cdot\mathbf{A}_k=-i\hbar\sum_{k=1}^{Z'}(-1)^{3z'/2}\left(\frac{H}{2}+\frac{\mu}{r_k^3}\right)\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k}-y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right). \tag{21}$$

Substituting equations (19) and (21) into equation (16) and then into (17), by selecting those terms which are of first order in $\mu H$ we obtain the expression of $(-1)^{z'}W'_\lambda$. Using then $(-1)^{z'}W'_\lambda=-(-1)^{z'}\sigma_\lambda\mu H$, $\sigma_\lambda$ is given by

$$\begin{aligned}-\sigma_\lambda(-1)^{z'}={}&(-1)^{2z'}\frac{e^2}{2Mc^2}\sum_{k=1}^{Z'}\left\langle 0\lambda\left|\frac{x_k^2+y_k^2}{r_k^3}\right|0\lambda\right\rangle-\\&-(-1)^{3z'}{\sum_{n'\lambda'}}'\sum_{k=1}^{Z'}\frac{2}{(E_{n'}-E_0)'}\left[\left\langle 0\lambda\left|m_{zk}\right|n'\lambda'\right\rangle\left\langle n'\lambda'\left|\frac{m_{zk}}{r_k^3}\right|0\lambda\right\rangle+\right.\\&\left.+\left\langle 0\lambda\left|\frac{m_{zk}}{r_k^3}\right|n'\lambda'\right\rangle\left\langle n'\lambda'\left|m_{zk}\right|0\lambda\right\rangle\right]\end{aligned} \tag{22}$$

where $\sum'_{n'\lambda'}$ means that the state $0\lambda$ is omitted in the summation, and

$$m_{zk} = \frac{i\hbar e}{2Mc}\left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right)$$

i.e. the $z$ component of the magnetic moment operator.

## DISCUSSION

Since $(-1)^{2Z'} = 1$, the first terms in both equation (22) and the Ramsey formula are identical. The difference arises from the signs of $\sigma_\lambda$ and those of the second term. In fact, equation (22) reveals two distinct forms of the shielding constant expression in a steady magnetic field. Firstly, when $Z'$ is odd it appears that both terms as well as $\sigma_\lambda$ have positive signs. Secondly, when $Z'$ is even it appears that only the first term has a positive sign, while the second term and $\sigma_\lambda$ have negative signs. This latter form is equivalent to the Ramsey formula since the sign of $\sigma_\lambda$ results from the convention adopted in the present paper (equation 3).

Not only is the possibility for explaining the previously [12] seized correlations of $^{31}$P chemical shifts implied but there is also some overall evidence that the considerations from this paper may extensively be of help in relating chemical shifts to the electronic structure of molecules. Thus, it has been observed [20] that a simple relationship exists between electronegativity of substituents and the $^1$H chemical shifts in alkyl derivatives. On the other hand, a reverse trend in chemical shift behaviour with respect to the electronegativity of substituents has been noticed [20] by examining a series of methyl derivatives. Similar reversed trends have been observed[20] in the $^{19}$F, $^{13}$C, and $^{31}$P resonance spectra. However, from elementary considerations, one should expect the nuclear shielding to depend in a clear manner upon the effect of substituents and hence upon their electronegativity. This will be indeed discernible by means of the magnetic configuration concept in conjunction with equation (22) and its corresponding expression at the resonance. The latter will be derived in the next paper.

---

[20] See J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 666, 874, 995, 1054.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1427–1434 (1968)

# MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS IN THE 2,5-DIAMINO-1,4-BENZOQUINONE SERIES. I

## A PERTURBATIONAL VARIANT APPLIED TO THE 3,6-DICHLORO-2,5-BIS-PHENYLAMINO-DERIVATIVES WITH ELECTRON-DONOR AND ELECTRON-ACCEPTOR GROUPS

A. BALINT and Z. SIMON

Chemical Research Centre of the Academy, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Received February 26, 1968*

**The interpretation of the electronic spectra of substituted 2,5-diamino-1,4-benzoquinones is performed by a perturbational variant of Hückel molecular orbital calculations. The highest occupied and the lowest empty molecular orbitals of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone are calculated using matrix elements obtained from the Pariser-Parr-Pople calculations of M. Klessinger, and a perturbation of first and second order is then applied. The β integrals are standardized on the above mentioned compound, and the first two $\pi - \pi^*$ transitions calculated in this manner are in a good agreement with the observed ones. The hypsochromic and bathochromic effects are explained on this basis.**

There are many data concerning UV and IR spectra of aminobenzoquinones.[1] A systematical research of nonaromatic derivatives of 3,6-X-2,5-diamino-1,4-benzoquinones (X = F, Cl and H) and tetra-amino-1,4-benzoquinones was developed by K. Wallenfels and W. Draber.[2] HMO–LCAO calculations concerning amino-benzoquinones were performed by Leupold and Dähne.[3] In the present paper we have started from the Pariser-Parr-Pople[4] calculations concerning 2,5-diamino-1,4-benzoquinone performed by M. Klessinger.[5] From data of this paper[5] we have recalculated the diagonal and nondiagonal elements of the secular matrix $F$, with the formulae [4,12]:

---

[1] E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 490.
M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, **21**, 331 (1963).
N. Fuson, M. L. Josien and E. M. Shelton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2526 (1954).
L. F. Fieser, P. Yates and M. L. Ardao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 651 (1956).
D. Buckley, H. B. Henbest and P. Slade, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4891.

[2] K. Wallenfels and W. Draber, *Tetrahedron*, **20**, 1889 (1964).

[3] D. Leupold, *Z. phys. Chem.*, (*Leipzig*), **223**, 405 (1963).
D. Leupold and S. Dähne, *Theor. Chim. Acta.*, **3**, 1 (1965).

[4] R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).
J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).

[5] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta*, **5**, 236, 251 (1966).

$$F_{\mu\mu} = I_\mu + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{K \neq \mu} (P_{KK} - Z_K) \gamma_{\mu K}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}$$

$Z_K$ = "effective charge" of the $\sigma$ core on the atom $k$

$P_{\mu\mu}$ and $P_{KK}$ = charge densities at the atom $\mu$ and respectively at the atoms $K \neq \mu$.

$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\mathrm{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i}$ = bond orders between the atoms $\mu$ and $\nu$.

$I_\mu$ = the ionization potential appropriate to the particular valence state of the atom $\mu$.

$\gamma_{\mu\mu}$ = Coulomb's one-center integral of the electronic repulsion
$\gamma_{\mu\nu}$ = Coulomb's two-center integral of the electronic repulsion
$\beta_{\mu\nu}$ = nondiagonal matrix elements of the core operator $H_{\mathrm{core}}$.

The secular determinant of the 10th-order of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone, was blocked out in two determinants of the 5th-order corresponding to the $A_2$ and $B_2$ symmetry class of the point group $C_{2h}$ to which this molecule belongs. For the perturbational calculations performed in this paper, we have started with the highest occupied $\psi_5^+$, $\psi_6^-$ and the lowest empty $\psi_7^-$ molecular orbitals, of this compound. Solving the secular determinants, the following results were obtained:

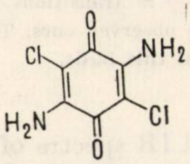


Fig. 1. — 2,5-diamino-1,4-benzoquinone.

*Table*

**Highest occupied and lowest empty molecular**

| $\psi_i$ | Symmetry | *A* | *B* | *C* | *D* | *E* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\psi_5^+$ | $\Gamma_{A_2}$ | −0.4790 | 0.1943 | 0.0533 | 0.2700 | 0.3960 |
| $\psi_6^-$ | $\Gamma_{B_2}$ | 0.4867 | −0.2223 | 0.0263 | −0.1141 | 0.4470 |
| $\psi_7^-$ | $\Gamma_{B_2}$ | 0.1730 | −0.3135 | −0.4261 | 0.3742 | −0.2235 |

[6] G. Favini, S. Carra and M. Simonetta, *Gazz. chim. Ital.*, **90**, 247 (1960).

[7] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, New York, 1961, 135.

[8] R. J. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88−9**, 1930 (1966).

[9] E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 490.

[10] A. Balint, Doctoral dissertation, Institutul Politehnic Timişoara, 1964. J. Reichel and A. Balint, "Omagiu Acad. prof. Raluca Ripan", Edit. Acad. Buc., 1966, 471÷479.

[11] "Absorption spectra in the ultraviolet and visible region", edited by Dr. L. Láng, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1967, vol. 8, 161÷170.

[12] J. N. Murell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 113.

The energy of these molecular orbitals as well as all the other energies from this paper are expressed in $\beta_0 = F_{C'C''}$ (ethylene) units and not in $\beta = F_{C'C''}$ (benzene) units. Taking into account that $\beta_{\text{ethylene}} = -2.92$ eV and $\beta_{\text{benzene}} = -2.39$ eV[4], we obtain : $\beta_0 = F_{C'C''\,(\text{ethylene})} = -4.28$ eV, $F_{C'C''\,(\text{benzene})} = -4.05$ eV $= 0.95\ \beta_0$. We assume that in the case of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone derivatives, the first $\pi - \pi^*$ band of the spectrum corresponds to the transition between the $\psi_6'^- - \psi_7'^-$ perturbed orbitals and the second band to the $\psi_5'^+ - \psi_7'^-$ transition with the energy differences $\varepsilon_7' - \varepsilon_6'$ and respectively $\varepsilon_7' - \varepsilon_5'$. For a better agreement with the experimental data, we have used two different $\beta^{\text{eff}}$ values for these two transitions. For the first $\pi - \pi^*$ transition, which in general is present as a shoulder (position of the maximum difficultly to define) the $\beta_0^{67}$ was standardized by equalling the $\varepsilon_7 - \varepsilon_6$ difference of the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbital energies with an approximate average between calculated [5] and observed [5] frequency :

$$\beta_0^{67} = \frac{1}{1.098}\,(0.4\ \nu_{\text{calc}} + 0.6\ \nu_{\text{obs}}) = 19125\ \text{cm}^{-1}$$

For the second $\pi - \pi^*$ transition the $\beta_0^{57}$ was standardized by equalling the $\varepsilon_7 - \varepsilon_5$ difference of the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbital energies with the calculated [5] frequency :

$$\beta_0^{57} = \frac{1}{1.139}\,\nu_{\text{calc}} = 25900\ \text{cm}^{-1}.$$

In figure 2 there are listed and labelled the investigated compounds for which calculations were performed.

Starting from the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbitals, by perturbing with the degenerate $\psi_1^{\pm}$ and $\psi_2^{\pm}$ orbital pairs of the two benzene rings, the new orbital functions and the corresponding energy levels of 2,5-bis-phenylamino-1,4-benzoquinone (see fig. 2, A) were obtained.

*1*

**orbitals of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone**

| $F$ | $G$ | $H$ | $I$ | $J$ | $\varepsilon_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1943 | −0.4790 | 0.0533 | −0.2700 | 0.3960 | $\alpha + 0.761\ \beta_0$ |
| 0.2223 | −0.4867 | −0.0263 | 0.1141 | −0.4470 | $\alpha + 0.720\ \beta_0$ |
| 0.3135 | −0.1730 | 0.4261 | −0.3742 | 0.2235 | $\alpha - 0.378\ \beta_0$ |

The elements of the perturbational matrix were calculated with the formula :

$$W_{ij} = \int \psi_i\, \hat{H}_{\text{pert}}\, \psi_j = \sum_{k,l} c_{ik}\, c_{jl}\, \beta_{kl}$$

where $c_{ik}$ and $c_{jl}$ are the coefficients of the atomic orbitals $l$ and $k$, between which the perturbing bond is formed, in the molecular orbitals $\psi_i$ and $\psi_j$.

Taking into account that $\beta_{CN} = 0.81\ \beta_0$ and that the two perturbing orbitals of the benzene rings are:

$$\psi_1^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{24}}\ [(2\ \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\ \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \pm (2\ \varphi_1' + \varphi_2' - \varphi_3' - 2\varphi_4' - \varphi_5' + \varphi_6')]$$

$$\psi_2^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{24}}\ [(2\ \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\ \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \pm (2\ \varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' + 2\varphi_4' - \varphi_5' - \varphi_6')]$$

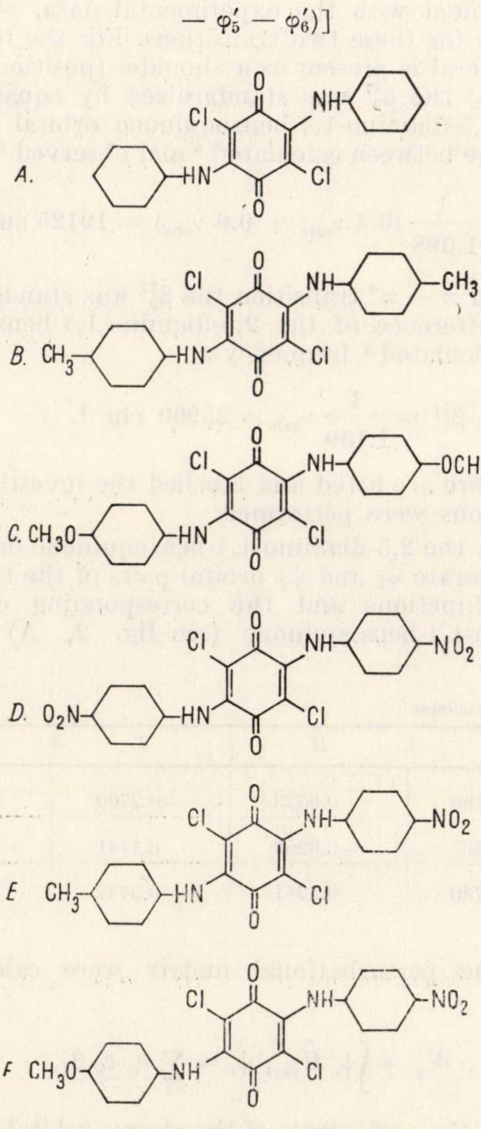

A.
O
Cl
NH
HN
Cl
O
B.
CH3
O
Cl
NH
CH3
HN
Cl
O
C.
CH3O
O
Cl
NH
OCH3
HN
Cl
O
D.
O2N
O
Cl
NH
NO2
HN
Cl
O
E
CH3
O
Cl
NH
NO2
HN
Cl
O
F
CH3O
O
Cl
NH
NO2
NH
Cl
O

Fig. 2. — Computed compounds

e.g. for the $W^{+}_{51}$ matrix element :

$$W^{+}_{51} = \frac{2}{\sqrt{24}} \times 2 \times (-0.4790\ \beta_{CN}) \times 0.81 = -0.313\ \beta_0 \text{ is obtained,}$$

and similarly : $W^{+}_{52} = -0.313\ \beta_0$, $W^{-}_{61} = 0.318\ \beta_0$, $W^{-}_{62} = 0.318\ \beta_0$, $W^{-}_{71} = 0.113\ \beta_0$, $W^{-}_{72} = 0.113\ \beta_0$. The + and − indices indicate the symmetry

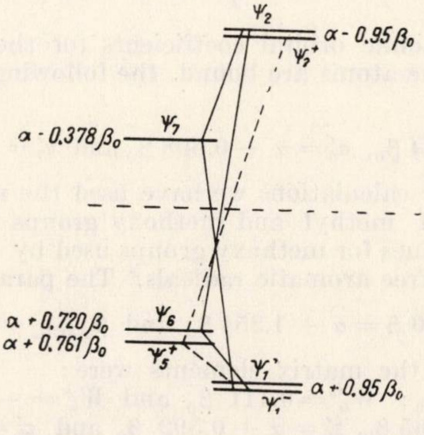


Fig. 3. — Interaction between 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbitals and benzene orbitals.

($A_2$ respectively $B_2$) of the molecular orbitals $\psi_i$ and $\psi_j$. The $\Delta\varepsilon_i$ of the energy level $\varepsilon_i$ was calculated with the formula :

$$\Delta\varepsilon_i = \sum_j \frac{W^2_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}|\ \mathrm{Sign}\,(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

a little modified in comparison with the second order perturbation formula, to give correct results, even if $|\varepsilon_i - \varepsilon_j| < |W_{ij}|$.

The interaction between 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbitals and benzene orbitals can be represented intuitively as in figure 3.

On carrying out the respective calculations the following values for the perturbed energy levels were found :

$$\varepsilon'_5 = \alpha + 0.614\ \beta_0, \quad \varepsilon'_6 = \alpha + 0.592\ \beta_0 \text{ and } \varepsilon'_7 = \alpha - 0.369\ \beta_0.$$

The new orbital functions obtained by perturbation with the benzene rings were calculated with the formula :

$$\psi'_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{j=1,2}\left[\dfrac{W_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}|\ \mathrm{Sign}\,(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}\right]^2}}\left(\psi_i + \sum_{j=1,2}\frac{W_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}|\ \mathrm{Sign}\,(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}\ \psi_j\right)$$

$\varphi_j$ are the degenerated orbitals of the two benzene rings. With these new wave functions, $W^{+}_{5Cl}$, $W^{-}_{6Cl}$ and $W^{-}_{7Cl}$ were calculated using the

$\alpha_{Cl} = \alpha + 1.8\ \beta_0$ and $\beta_{C-Cl} = 0.40\ \beta_0^6$ parameters and the following values were obtained : $W_{5Cl}^{+} = 0.179\ \beta_0$, $W_{6Cl}^{-} = 0.190\ \beta_0$, $W_{7Cl}^{-} = -\ 0.188\ \beta_0$.

Taking into account the inductive effect of the two chlorine atoms :

$$\varepsilon_i^{\text{inductive}} = \varepsilon_i + \Delta W_i$$

$$\Delta W_i \cong \sum_k 2c_{ik}^2 \cdot 0.1\ \beta_0$$

where $c_{ik}$ are the atomic orbital coefficients (of the molecular orbitals $\psi_i'$) where the chlorine atoms are bound, the following energy levels were finally obtained :

$$\varepsilon_5' = \alpha + 0.624\ \beta_0,\ \varepsilon_6' = \alpha + 0.608\ \beta_0 \text{ and } \varepsilon_7' = \alpha - 0.364\ \beta_0.$$

For the further calculations we have used the relations between the $\alpha$ and $\beta$ values of methyl and methoxy groups from Streitwieser's [7] book and $\alpha$ and $\beta$ values for methoxy groups used by Walter in the study of the properties of free aromatic radicals.[8] The parameters were :

$$\alpha_{C-CH_3} = \alpha + 1.320\ \beta = \alpha + 1.254\ \beta_0 \text{ and } \beta_{C-CH_3} = 0.35\ \beta = 0.3325\ \beta_0$$

The values of the matrix elements were :

$W_7^- = 0.0462\ \beta_0$ ; $W_6^- = 0.111\ \beta_0$ and $W_5^+ = -\ 0.124\ \beta_0$ with the energies $\varepsilon_7' = \alpha - 0.365\ \beta_0$, $\varepsilon_6' = \alpha + 0.592\ \beta_0$ and $\varepsilon_5' = \alpha + 0.604\ \beta_0$, respectively.

For the methoxy groups the parameters $\alpha_{C-OCH_3} = \alpha + 1.320\ \beta = \alpha + 1.254\ \beta_0$ and $\beta_{C-OCH_3} = 0.45\ \beta = 0.4275\ \beta_0^8$ have given the following values for the matrix elements and energies :

$W_7^- = 0.06\ \beta_0$, $W_6^- = 0.144\ \beta_0$, $W_5^+ = -\ 0.161\ \beta_0$ and respectively $\varepsilon_7' = \alpha - 0.366\ \beta_0$, $\varepsilon_6' = \alpha + 0.582\ \beta_0$ and $\varepsilon_5' = \alpha + 0.591\ \beta_0$.

Taking into account Walter's values [8] for nitro groups considered bicentric ($-NO_2 \equiv N = O$) : $\alpha_0 = \alpha + 0.7\ \beta$, $\beta_{N-O} = 0.56\sqrt{2}$ and $\alpha_N = \alpha + 1.12\ \beta$, $\beta_{CN} = 0.45\ \beta = 0.4\ \beta_0$ two pairs of orbitals with different energies were obtained, both contributing to the perturbation :

$$\psi_I^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-0.793\ (\varphi_0 \pm \varphi'_0) + 0.615\ (\varphi_N \pm \varphi_N')] \text{ with } \varepsilon_I^{\pm} = \alpha + 0.09\ \beta_0$$

and

$$\psi_{II}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ [0.607\ (\varphi_0 \pm \varphi_0') + 0.797\ [(\varphi_N \pm \varphi_N')] \text{ with } \varepsilon_{II}^{\pm} = \alpha + 1.64\ \beta_0$$

The interaction between these orbitals and those of the perturbed system, may be intuitively described as in the following level energy representation (fig. 4)

It may be observed that $\psi_I^+$ and $\psi_I^-$ act in opposite direction in comparison with the $\psi_{II}^+$ and $\psi_{II}^-$, on the $\psi_6^-$ and $\psi_5^+$ orbitals so that these orbitals tend to be rather lowered than raised and only $\psi_7^-$ is raised. Consequently, a hypsochromic effect must follow because the energy differences between the $\psi_7^-$ and respectively $\psi_6^-$ and $\psi_5^+$ orbitals become greater. The calculations performed in the manner previously described, yield the following results: $W^{+}_{5_{I}} = 0.100\ \beta_0$, $W^{+}_{5_{II}} = -0.128\ \beta_0$, $W^{-}_{6_{I}} = 0.088\ \beta_0$, $W^{-}_{6_{II}} = 0.114\ \beta_0$, $W_{7_{I}} = 0.036\ \beta_0$ and $W^{-}_{7_{II}} = 0.040\ \beta_0$ while for the energy levels $\varepsilon_7' = \alpha - 0.367\ \beta_0$, $\varepsilon_6' = \alpha + 0.609\ \beta_0$ and $\varepsilon_5' = \alpha + 0.625\ \beta_0$.

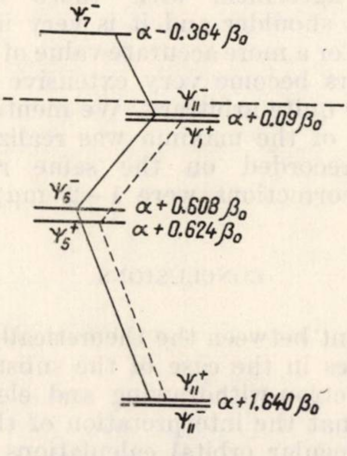


Fig. 4. — Interaction between $\psi_I$ and $\psi_{II}$ nitro-orbitals and those of 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone system.

Table 2 gives the calculated and the observed values of the wavelengths in mμ. In connection with the experimental data we must mention that all the experimental values given in this paper are obtained in

*Table 2*

**Calculated and observed values of compounds: Wavelengths in mμ.**

| N° | Compound | First $\pi-\pi^*$ transition | | Second $\pi-\pi^*$ transition | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | calculated | observed | calculated | observed |
| 1 | 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone | 544 mμ | 520 mμ | 392 mμ | 388[9] mμ |
| 2 | 3,6-dichloro-2,5-bis-phenylamino-1,4-benzoquinone | 537 mμ | 538 mμ | 390 mμ | 390mμ[10,11]<br>391[2]μ |
| 3 | 3,6-dichloro-2,5-bis-(4′-methylphenylamino)-1,4-benzoquinone | 546 mμ | 546 mμ | 398 mμ | 397 mμ |
| 4 | 3,6-dichloro-2,5-bis-(4′-methoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone | 551 mμ | 552 mμ | 403 mμ | 406 mμ |
| 5 | 3,6-dichloro-2,5-bis-(4′-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone | 535 mμ | 530 mμ | 390 mμ | 389 mμ |
| 6 | 3,6-dichloro-2-(4′-methylphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone | 541 mμ | 546 mμ | 394 mμ | 396 mμ |
| 7 | 3,6-dichloro-2-(4′-methoxyphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone | 544 mμ | 557 mμ | 396 mμ | 398 mμ |

dioxane as solvent and represent more accurate determinations than those previously described.[10.11] A careful check especially of the first $\pi - \pi^*$ transition bands, which lie at about 500 m$\mu$, has furnished relatively different data in comparison with the previous determinations.[10.11] The new data are in a better agreement with those theoretically predicted. These bands occur as a shoulder and it is very important to choose an optimum concentration for a more accurate value of $\lambda_{max}$. For a small concentration, the shoulders become very extensive and the determination of the maxima becomes quite arbitrary. We mention also that the correct reading of the position of the maxima was realized by Holmium filters whose spectra were recorded on the same recording-paper as the determined ones (the corrections were 1–2 m$\mu$).

## CONCLUSIONS

The good agreement between the theoretically predicted and experimentally observed values in the case of the substituted 2,5-diamino-1,4-benzoquinones with electron-withdrawing and electron-releasing groups, enable us to conclude that the interpretation of the UV spectra of these compounds by our molecular orbital calculations is satisfactory.

The hypsochromic effect caused by the nitro groups is explained by the interaction between their orbitals and the orbitals of the 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone system.

It must be also mentioned that in the case of our nitroderivatives according to Hückel's method, the first $\pi - \pi^*$ transition, actually the transition between $\psi_6'$ and the perturbed free $\psi_{II}$ of the nitro group should occur in the IR region. Such an intramolecular charge transfer transition could however not be favoured by the electron repulsion (which is neglected in the Hückel calculation) and it would appear in the UV region where it could be masked by the common $\pi - \pi^*$ transitions. As a matter of fact, all the 4′-nitro-derivatives show a shoulder or even a maximum (e.g. the 4′-4″-bis-nitro-derivative at 342 m$\mu$) in the UV region which does not appear in the spectra of the other derivatives.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1435–1448 (1968)

# KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM ESSIGSÄUREANHYDRID-SALPETERSÄURE-ESSIGSÄURE-ACETYLNITRAT

O. MANTSCH, N. BODOR und F. HODOŞAN

vom Chemisch-Pharmazeutischen Forschungsinstitut Cluj, str. Karl Marx, 93–97

*Eingegangen am 22. Februar 1968*

**Im untersuchten System wurde das Vorhandensein eines Gleichgewichtes nachgewiesen, das sich mit sinkender Temperatur zu Gunsten von Acetylnitrat verschiebt. Es wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der direkten und der Gegenreaktion bestimmt und aus der Temperaturabhängigkeit die entsprechenden energetischen Werte ermittelt. Mit Hilfe der erhaltenen Werte kann die Zusammensetzung beliebiger Nitriergemische, sowie auch die zur praktischen Einstellung des Gleichgewichtes notwendige Zeit, berechnet werden.**

Salpetersäure in Essigsäureanhydrid ist erstmalig von Orton [1] für Nitrierungszwecke verwendet worden. Dieses Gemisch ähnelt, wie später festgestellt wurde, in seinen Eigenschaften, einer Lösung von Stickstoffpentoxid in Essigsäureanhydrid, aus welcher durch Vakuumdestillation Acetylnitrat isoliert werden konnte.[2] Gleichfalls wurde festgestellt, daß die nitrierende Eigenschaft des Gemisches Salpetersäure-Essigsäureanhydrid analog derjenigen von Benzoylnitrat ist [3]; sie unterscheidet sich jedoch von Agentien die mit Hilfe von Nitroniumionen [4] nitrieren.

Diese Feststellungen führten zur Ansicht, daß im Gemisch Salpetersäure-Essigsäureanhydrid das Acetylnitrat das aktive Agens sei. Aus einer Reihe kinetischer Messungen geht jedoch hervor, daß die Nitrierungsreaktion in bezug auf Salpetersäure zweiter Ordnung ist. Diese Tatsache spricht für Stickstoffpentoxid als nitrierendes Agens [5].

Trotz erfolgreicher Anwendung in vielen Nitrierungsreaktionen eines Gemisches von Salpetersäure in Essigsäureanhydrid, — wie z.B.: selektive Nitrierung in *ortho*-Stellung von Anisol, Nitrierungen von Alkoholen und empfindlichen aromatischen Verbindungen gegenüber starker Säuren, usw. — ist seine Zusammensetzung nicht diskutiert und folglich auch nicht geklärt worden.

---

[1] K. J. P. Orton, *J. Chem. Soc.*, **81**, 806 (1902).

[2] A. Pictet und E. Khotinsky, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 1163 (1907).

[3] A. F. Holleman, J. C. Hartogs und T. van der Linden, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 717 (1911).

[4] a. R. Willstätter und H. Kubli, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 4151 (1909). b. P. H. Griffith, W. A. Walkey und H. B. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 631.

[5] T. G. Bonner, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3908.

Aus einer Reihe physikalischer Bestimmungen geht hervor, daß absolute Salpetersäure in Essigsäureanhydrid fast gänzlich in Acetylnitrat umgewandelt wird. So z.B. ergeben Messungen des Dampfdruckes eines äquimolaren Gemisches von absoluter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid bei —10°, daß nur Acetylnitrat und Essigsäure im Gemisch vorhanden sind.[6] Bei größeren Salpetersäurekonzentrationen steigt der Dampfdruck sehr rasch an, infolge Bildung von Stickstoffpentoxid. Ramanspektren[7] bestätigen ebenfalls die Tatsache, daß in Gegenwart eines Überschusses von Essigsäureanhydrid nur Acetylnitrat als einzige nitrierende Spezies vorhanden ist. Auch durch IR-Spektroskopie[8] können keine Nitroniumionen nachgewiesen werden, es sei denn bei sehr kleinen Essigsäureanhydridkonzentrationen (8 Mol%). Desgleichen zeigen Messungen von Dichte, Viskosität und Brechungsindex der Systeme Essigsäureanhydrid-Salpetersäure und Essigsäure-Salpetersäure,[9] daß im Falle eines äquimolaren Gemisches von Essigsäureanhydrid-Salpetersäure fast quantitativ Acetylnitrat entsteht. Nachweisbare Mengen von Stickstoffpentoxid bilden sich nur in Gegenwart von großen Salpetersäurekonzentrationen.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß im System Essigsäureanhydrid-Salpetersäure folgende Gleichgewichte für möglich angesehen werden können:

$$\mathrm{Ac_2O + HNO_3 \rightleftarrows AcONO_2 + AcOH} \tag{1}$$

$$\mathrm{AcONO_2 + HNO_3 \rightleftarrows AcOH + N_2O_5} \tag{2}$$

$$\mathrm{Ac_2O + 2\,HNO_3 \rightleftarrows 2\,AcOH + N_2O_5} \tag{3}$$

Diese Gleichgewichte sind vom Molverhältnis der Reaktanten abhängig und folglich wird im Falle eines Überschusses von Essigsäureanhydrid das Gleichgewicht (1) vorherrschen, während sich im Falle eines Überschusses von Salpetersäure diejenigen Gleichgewichte einstellen, in welchen Stickstoffpentoxid entsteht.

Außer den oben genannten Gleichgewichten kann auch noch eine Nebenreaktion stattfinden, in der Acetylnitrat in Tetranitromethan[10] umgewandelt wird. Kinetische Messungen[11] haben jedoch ergeben, daß diese Reaktion sehr langsam verläuft. Ihre Halbwertszeit beträgt 24 Stunden bei 25°, so daß diese Nebenreaktion bei den üblichen Herstellungsbedingungen des Nitriergemisches nicht in Betracht gezogen werden muß.

Es muß hervorgehoben werden, daß die oben genannten Ergebnisse betreffs der Bildung von Acetylnitrat in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid nur im Falle einer absoluten Salpetersäure gültig sind. Wird eine verdünnte Salpetersäure verwendet, so wird diese, entsprechend dem

---

[6] R. Vandoni und R. Viola, *Mem. services Chim. État* (Paris), **32**, 80 (1945); *Chem., Abstr.*, **42**, 4812 d (1948).

[7] J. Chedin und S. Fenaut, *Compt. rend.*, **229**, 115 (1949).

[8] R. A. Marcus und J. M. Frescoe, *J. Chem. Phys.*, **27**, 564 (1957).

[9] T. B. Malkova, *Zhur. obshchei Khim.*, **24**, 1157 (1954).

[10] E. C. Horning, "Organic Syntheses", Coll. III. Bd., John Wiley and Sons. Inc. New York, N.Y., 1955, S. 803—805.

[11] F. H. Cohen und J. P. Wibaut, *Rec. Trav. chim.*, **54**, 409 (1935).

Gleichgewicht (1), nicht mehr vollständig in Acetylnitrat umgewandelt, da ein Teil des Essigsäureanhydrids zersetzt wird und sich Essigsäure bildet. Im Falle von Benzoylnitrat ist der Beweis erbracht worden, daß durch Hinzufügung von Benzoesäure die Geschwindigkeit der Nitrierung abnimmt[12]. Diese Feststellung hatte zur Folge, daß auch das Nitriergemisch aus Essigsäureanhydrid-Salpetersäure näher untersucht wurde. Bordwell und Garbisch [13] versuchten die freie Salpetersäure durch Fällung als Harnstoffnitrat zu bestimmen und betrachteten die Differenz, bis zur ursprünglich eingeführten Salpetersäure, als Acetylnitrat. Sie stellten fest, daß aus einem bei 20—25° hergestellten Gemisch aus Essigsäureanhydrid-70%iger Salpetersäure, durch Hinzugabe von Harnstoff bei —10° nur 35% der ursprünglich eingeführten Salpetersäure ausfällt. Im Falle eines bei —10° hergestellten Gemisches und sofortiger Ausfällung ebenfalls bei —10° konnten 97% der ursprünglichen Salpetersäure erhalten werden. Diese Ergebnisse stimmen mit der Feststellung überein, daß ein bei Zimmertemperatur hergestelltes Gemisch bedeutende Nitriereigenschaften bei —15° besitzt, während ein bei —10° hergestelltes Gemisch nicht mehr nitriert. Diese Ergebnisse führten zur Folgerung, daß Acetylnitrat ein stärkeres nitrierendes Agens als in Essigsäureanhydrid gelöste Salpetersäure ist, und daß sich bei Zimmertemperatur Acetylnitrat bildet, hingegen bei —10° nur eine Lösung von Salpetersäure in Essigsäureanhydrid entsteht. Andererseits erbrachten oben genannte Autoren auch einige Beweise, denen zur Folge die aktive Spezies das mit der freien Salpetersäure protonierte Acetylnitrat ist $(AcOHNO_2)^+ONO_2^-$. Diese Feststellung ist auch im Einklang mit den kinetischen Ergebnissen der Nitrierungsreaktion, und zwar ist diese in bezug auf Salpetersäure zweiter Ordnung.[14] Die Tatsache, daß die Reaktion durch Hinzugabe von Schwefelsäure in bezug auf Salpetersäure erster Ordnung wird, unterstützt diese Annahme und widerlegt andererseits die Behauptung, daß in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid das Nitrieren durch Nitroniumionen oder Stickstoffpentoxid erfolgt.

Da die bis jetzt erschienenen lückenhaften Resultate kein wahres Bild des Gleichgewichtes geben in dem sich Acetylnitrat bildet, fanden wir es als notwendig, dieses Nitriergemisch näher zu untersuchen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir untersuchten folgendes Gleichgewicht:

$$(CH_3CO)_2O + HNO_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COONO_2 + CH_3COOH$$

Der Hauptzweck war die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen. Da die Gleichgewichtskonzentrationen mangels einer Bestimmungsmethode von Acetylnitrat nicht direkt bestimmbar sind, wählten wir die kinetische Untersuchung der reversiblen Reaktionen. Die einzige Möglichkeit bietet das Verfolgen der Zersetzungsreaktion des Acetylnitrates, da die direkte Reaktion der Bildung von Acetylnitrat exotherm ist und gleichzeitig noch eine Hydrolyse des Essigsäureanhydrids, infolge des mit der Salpetersäure eingeführten Wassers, stattfindet. Die kinetische Untersuchung der Gegenreaktion beruht auf der Ausfällung von Salpetersäure mit Harnstoff. Fügt man dem Gleichgewichtssystem Harnstoff bei, so fällt die freie Salpetersäure sofort aus und infolgedessen kann die direkte Reaktion nicht mehr stattfinden. Das Gleichgewicht verschiebt sich entsprechend der Geschwindigkeit der Gegenreaktion, deren Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden kann, indem man in Abhängigkeit von der Zeit die Bildung von Harnstoffnitrat verfolgt. Durch Extrapolierung der kinetischen Kurve für $t = 0$ erhält man die genaue Menge der freien Salpetersäure, mit deren Hilfe die Gleichgewichtskonstante $K$, entsprechend der Gleichung (4), berechnet werden kann:

---

[12] V. Gold, E. D. Hughes und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2467.

[13] F. G. Bordwell und E. W. Garbisch, jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3588 (1960).

[14] M. A. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5332 (1958).

$$K = \frac{[\mathrm{AcONO_2}]_{\mathrm{Gl}}[\mathrm{AcOH}]_{\mathrm{Gl}}}{[\mathrm{Ac_2O}]_{\mathrm{Gl}}[\mathrm{HNO_3}]_{\mathrm{Gl}}} \tag{4}$$

Setzt man:

$[\mathrm{Ac_2O}]_0 = a$
$[\mathrm{HNO_3}]_0 = b$
$[\mathrm{AcOH}]_0 = c$
$[\mathrm{AcONO_2}]_{\mathrm{Gleichgewicht}} = x_{\mathrm{Gl}}$ und folglich
$[\mathrm{HNO_3}]_{\mathrm{Gl}} = (b - x_{\mathrm{Gl}})$

so erhält man für die Gleichgewichtskonstante den Ausdruck:

$$K = \frac{x_{\mathrm{Gl}} \cdot (c + x_{\mathrm{Gl}})}{(a - x_{\mathrm{Gl}}) \cdot (b - x_{\mathrm{Gl}})} \tag{5}$$

Aus den kinetischen Ergebnissen berechnet man die Geschwindigkeitskonstante $k_2$ der Gegenreaktion und mit Hilfe der Beziehung:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

erhält man die entsprechenden Werte für die Geschwindigkeitskonstante $k_1$ der direkten Reaktion.

Um uns zu überzeugen, daß die Gegenreaktion tatsächlich von den Gleichgewichtskonzentrationen ausgeht, führten wir eine Reihe von Versuchen durch, in denen wir die nach verschiedenen Zeitabschnitten (5 Minuten bis 3 Stunden) nach Hinzugabe von Salpetersäure sich bildende Menge Harnstoffnitrat bestimmten. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß nach einer Zeit die Menge des Niederschlages unverändert bleibt, wenn die Ausfällungen in gleicher Weise vorgenommen werden. Diese Bestimmungen führten wir bei fünf Temperaturen durch und fanden, daß nach 40 Minuten im Bereich 0°—20° das Gleichgewicht praktisch eingestellt ist. Aus diesem Grunde gingen wir bei den kinetischen Bestimmungen der Gegenreaktion von einem Gemisch aus, welches vorher eine Stunde lang bei der betreffenden Temperatur gehalten wurde.

Gleichfalls wurde der Beweis erbracht, daß das mit der Salpetersäure eingeführte Wasser in dieser Zeitspanne mit Essigsäureanhydrid reagiert, denn aus einem äquimolaren Gemisch von Essigsäureanhydrid-Wasser kann die eingeführte Salpetersäure nach Verlauf einer halben Stunde, nach Hinzugabe von Harnstoff, integral ausgefällt werden; ein Beweis, daß sich aus Ermangelung von Essigsäureanhydrid kein Acetylnitrat gebildet hat.

Da Harnstoffnitrat teilweise im Reaktionsgemisch löslich ist, bestimmten wir diese Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, um die betreffenden Mengen mit diesem Wert korrigieren zu können. Um vor allem bei den ersten Punkten der kinetischen Kurve eine größere Genauigkeit zu erzielen, führten wir auch eine Reihe von Bestimmungen mit in Essigsäure-Äther anstatt in Essigsäure-Essigsäureanhydrid gelöstem Harnstoff durch, denn Äther vermindert die Löslichkeit von Harnstoffnitrat. Auf diese Art wurde auch der Einfluß eines inerten Lösungsmittels auf den Verlauf der Gegenreaktion untersucht.

Daß die angewandte Methode tatsächlich zur Untersuchung der Gegenreaktion verwendbar ist, geht auch daraus hervor, daß die in eine Lösung von Harnstoff in Essigsäureanhydrid-Essigsäure eingetragene Salpetersäure quantitativ in 3 Minuten als Harnstoffnitrat ausfällt. Dieses ist wiederum ein Beweis, daß die direkte Reaktion in Gegenwart von Harnstoff tatsächlich nicht stattfindet.

Die Ergebnisse der kinetischen Bestimmungen mit einer Lösung von Harnstoff in Essigsäure-Äther sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

*Tabelle 1*

**Die Ergebnisse der kinetischen Messungen mit einer Harnstofflösung aus Essigsäure-Äther**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | Anfangskonzentrationen | | $k_2 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $\Delta k_2$ %[c] | $\Delta H_2^{++}$ kcal/M | $\Delta S_2^{++}$ cal/Mol·Grad |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $[AcONO_2]$[a] Mol/l | $[AcOH]$[b] Mol/l | | | | |
| 1 | 0,00 | 0,457 | 5,080 | 3,24 | 1,5 | 12±0,1 | −34±0,4 |
| 2 | 5,00 | 0,437 | 5,015 | 5,08 | 0,8 | | |
| 3 | 10,30 | 0,417 | 4,970 | 7,90 | 1,7 | | |
| 4 | 15,00 | 0,399 | 4,930 | 11,10 | 1,7 | | |
| 5 | 20,00 | 0,378 | 4,880 | 16,0 | 1,3 | | |

[a] Die Anfangskonzentrationen des Acetylnitrates wurden durch Extrapolation der kinetischen Kurven für $t = 0$ sec erhalten.

[b] Bei der Konzentrationsberechnung von Essigsäure wurden miteinbezogen: die Essigsäure die infolge des mit der Salpetersäure eingeführten Wassers entsteht, die in der Harnstofflösung enthaltene Essigsäure, die bei der Bildung von Acetylnitrat entstandene Essigsäure und die Essigsäure die mit 95% igem Essigsäureanhydrid eingeführt wurde.

[c] Mittlerer quadratischer Fehler.

Mit Hilfe der Anfangskonzentrationen des Acetylnitrates sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten und die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet worden. Weiterhin wurden die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ der direkten Reaktion in Gegenwart von Äther berechnet. (Letztere ist eigentlich nur eine fiktive Reaktion; die entsprechenden Konstanten wurden zur Errechnung der energetischen Werte $\Delta H_1^{++}$, $\Delta S_1^{++}$ verwendet.) Diese Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Stellt man den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von $1/T$ graphisch dar, so erhält man erwartungsgemäß eine Gerade (Abb. 1).

*Tabelle 2*

**Die Gleichgewichtskonzentrationen und die Gleichgewichtskonstanten des Nitriergemisches. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ der direkten Reaktion in Gegenwart von Äther.**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | Gleichgewichtskonzentrationen[a)] [$AcONO_2$] Mol/l | [AcOH] Mol/l | [$Ac_2O$] Mol/l | [$HNO_3$] Mol/l | K | $k_1 \cdot 10^5$ l/Mol.s | $\Delta H_1^{++}$ kcal/M | $\Delta S_1^{++}$ cal/Mol·Grad |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 0,613 | 4,052 | 8,017 | 0,125 | 2,46 | 7,91 | 6,3±0,1 | −53,6±0,4 |
| 2 | 5,00 | 0,586 | 3,986 | 7,964 | 0,146 | 2,00 | 9,92 | | |
| 3 | 10,30 | 0,561 | 3,946 | 7,949 | 0,167 | 1,67 | 13,20 | | |
| 4 | 15,00 | 0,535 | 3,895 | 7,915 | 0,188 | 1,40 | 15,56 | | |
| 5 | 20,00 | 0,506 | 3,826 | 7,839 | 0,210 | 1,18 | 18,90 | | |

[a)] Die Gleichgewichtskonzentrationen und $K$ beziehen sich auf das bei der entsprechenden Temperatur eingestellte Gleichgewicht, vor Hinzugabe der Harnstofflösung.

In einer anderen Reihe von Versuchen bestimmten wir $k_2$ in Abwesenheit von Äther, indem Harnstoff in einer Lösung von Essigsäureanhydrid-Essigsäure zum Nitriergemisch hinzugegeben wurde. Obwohl die Genauigkeit der Bestimmungen aus vorher genannten Gründen im Vergleich zu denen in Gegenwart von Äther zurücksteht, war es trotzdem notwendig diese Versuche durchzuführen, um die Geschwindigkeitskonstanten der direkten und Gegenreaktion, als auch die energetischen Werte bestimmen zu können. Diese Konstanten stellen die wahren Werte des Nitriergemisches dar, denn Äther ist keine Komponente dieses Gemisches. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

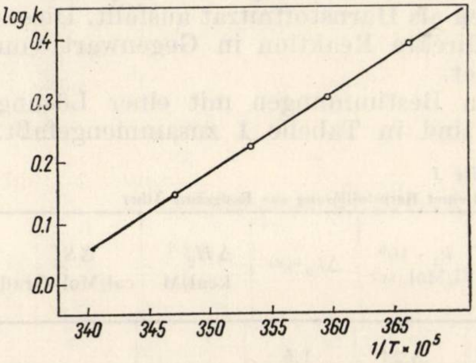


Abb. 1. – Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante.

Die Fehler bei der Bestimmung der Werte von $k_2$ sind bedeutend größer als im Falle der ersten Serie von Messungen. Mit diesen Ergebnissen wäre es unmöglich gewesen die energetischen Werte zu ermitteln. Die Berechnung dieser Werte konnte erst mit Hilfe der in Gegenwart von Äther erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden, und zwar wie folgt:

*Tabelle 3*

**Die Ergebnisse der kinetischen Messungen in Abwesenheit von Äther**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $k_2 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $\Delta k_2$ % | $k_1 \cdot 10^5$ l/Mol.sec | $\Delta H_2^{++}$ kcal/Mol | $\Delta H_1^{++}$ | $\Delta S_2^{++}$ cal/Mol. Grad | $\Delta S_1^{++}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 6,86 | 2,6 | 16,9 | 12,6±0,8 | 6,4±0,8 | −31±1 | −52±1 |
| 2 | 5,00 | 10,7 | 5 | 21,4 | | | | |
| 3 | 10,30 | 16,7 | 3,2 | 27,9 | | | | |

stellt man log $k_2/T$ in Abhängigkeit von $1/T$ bei fünf Temperaturen graphisch dar (Abb. 2), so erhält man für die Reaktion in Gegenwart von Äther eine Gerade. Stellt man nun in derselben Zeichnung die für die Reaktion in Abwesenheit von Äther entsprechenden Werte log $k_2/T$ im Bereich der angegeben Fehlergrenzen dar, so stellt man fest, daß innerhalb dieser Abschnitte eine Gerade gezogen werden kann, die parallel mit der in Anwesenheit von Äther erhaltenen Geraden verläuft. Folglich hat der Äther erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Aktivierungsenthalpie der Reaktion (inertes Lösungsmittel, isoenthalpische Serie [15]) ; er beeinflußt nur die Aktivierungsentropie (die Polarität des Lösungsmittels und die Solvatation ändern sich). Es ist zu erwarten, daß in Gegenwart von Äther die Reaktion langsamer verläuft, was experimentell auch festgestellt wurde.

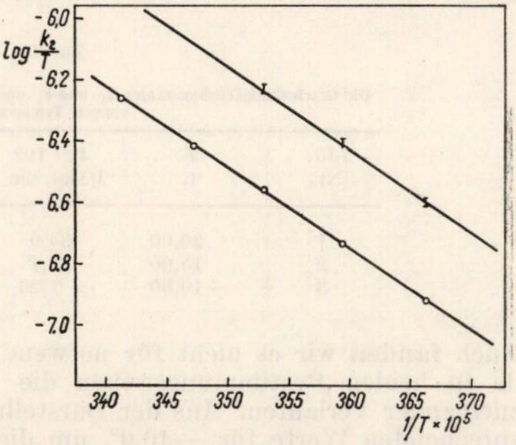


Abb. 2. — Bestimmung der Werte $\Delta H_2^{++}$ und $\Delta S_2^{++}$ aus der Darstellung log $k_2/T - 1/T$.

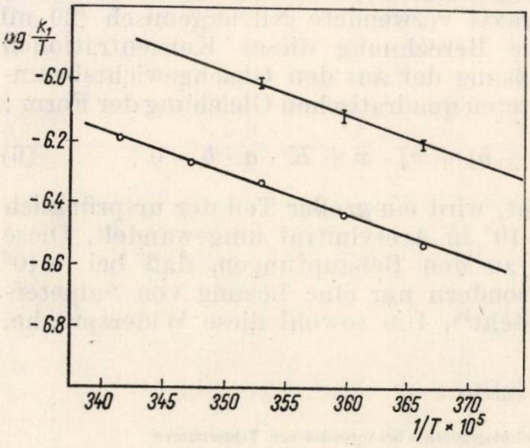


Abb. 3. — Bestimmung der Werte $\Delta H_1^{++}$ und $\Delta S_1^{++}$ aus der Darstellung log $k_1/T - 1/T$.

Analog sind auch die energetischen Werte der direkten Reaktion in Abwesenheit von Äther bestimmt worden (Abb. 3).

---

[15] J. B. Rossell, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5183.

Mit Hilfe der Darstellungen $\log k/T - 1/T$ wurden die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der direkten und der Gegenreaktion für 15° und 20° bestimmt, denn für diese Temperaturen sind in Abwesenheit von Äther keine Bestimmungen durchgeführt worden, da die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich groß ist und folglich die Bestimmungen erschwert.

*Tabelle 4*

**Die Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ und $k_2$ und die Gleichgewichtskonstanten $K$ bei einigen Temperaturen**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $k_2 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $k_1 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 20,00 | 34,9 | 41,2 | 1,18 |
| 2 | 15,00 | 23,1 | 32,4 | 1,40 |
| 3 | − 10,00 | 1,26 | 3,81 | 3,02 |

Auch fanden wir es nicht für notwendig diese Versuche durchzuführen, da in beiden Bestimmungsreihen die entsprechenden Geraden parallel zueinander verlaufen. Aus der Darstellung entnahmen wir auch die entsprechenden Werte für −10,0°, um die in der Literatur[13] erschienenen Resultate betreffs dieser Temperatur besprechen zu können. Diese Werte sind in Tabelle 4 enthalten.

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten berechneten wir die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches bei verschiedenen Temperaturen für das übliche, in der Praxis verwendete Nitriergemisch (20 ml $Ac_2O + 2$ ml $HNO_3$ conc.). Die Berechnung dieser Konzentrationen erfolgt von Fall zu Fall durch Lösung der aus den Gleichgewichtsbedingungen (siehe Gleichung 5) abgeleiteten quadratischen Gleichung der Form:

$$x^2 \cdot (K - 1) - [K \cdot (a + b) + c] \cdot x + K \cdot a \cdot b = 0 \qquad (6)$$

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, wird ein großer Teil der ursprünglich eingeführten Salpetersäure bei −10° in Acetylnitrat umgewandelt. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu den Behauptungen, daß bei −10° kein Acetylnitrat gebildet wird, sondern nur eine Lösung von Salpetersäure in Essigsäureanhydrid entsteht[13]. Um sowohl diese Widersprüche,

*Tabelle 5*

**Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches bei verschiedenen Temperaturen**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $[HNO_3]$ Mol/l zu Beginn | Gleichgewichtskonzentrationen $[AcONO_2]_{Gl}$ Mol/l | $[AcOH]_{Gl}$ Mol/l | $[Ac_2O]_{Gl}$ Mol/l | $[NHO_3]_{Gl}$ Mol/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | −10,0 | 1,422 | 1,073 | 6,460 | 6,174 | 0,349 |
| 2 | 0,0 | 1,402 | 0,992 | 6,304 | 6,203 | 0,410 |
| 3 | 5,0 | 1,392 | 0,929 | 6,204 | 6,216 | 0,463 |
| 4 | 10,3 | 1,383 | 0,871 | 6,110 | 6,225 | 0,512 |
| 5 | 15,0 | 1,373 | 0,812 | 6,012 | 6,231 | 0,561 |
| 6 | 20,0 | 1,364 | 0,758 | 5,925 | 6,241 | 0,606 |

als auch einige wichtige praktische Daten zu erhalten, wurde der Zeitbedarf zur Einstellung des Gleichgewichtes (genauer, die für eine 97%ige Annäherung an das theoretische Gleichgewicht) aus den bekannten Geschwindigkeitskonstanten der direkten Reaktion und der Gegenreaktion, den Anfangskonzentrationen von Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Salpetersäure, als auch der Konzentrationen von Acetylnitrat im Gleichgewicht, wie folgt berechnet:

Betrachten wir sowohl die direkte Reaktion als auch die Gegenreaktion, so ist die Bildungsgeschwindigkeit von Acetylnitrat:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1 \cdot (a - x) \cdot (b - x) - k_2 \cdot x \cdot (c + x) \tag{7}$$

woraus

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = (k_1 - k_2) \cdot x^2 - [k_1 \cdot (a + b) + k_2 \cdot c] \cdot x + k_1 \cdot ab \tag{8}$$

teilt man durch $(k_1 - k_2)$, so erhält man:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{(k_1 - k_2)} = x^2 - \frac{k_1 (a + b) + k_2 c}{(k_1 - k_2)} \cdot x + \frac{k_1 ab}{(k_1 - k_2)} \tag{9}$$

setzt man:

$$m = \frac{k_1(a + b) + k_2 c}{(k_1 - k_2)} \quad \text{und} \quad n = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot ab$$

so erhält man:

$$\frac{\mathrm{d}x}{x^2 - mx + n} = (k_1 - k_2) \cdot \mathrm{d}t \tag{10}$$

Durch Integration erhält man die Formel mit der jeweils die entsprechenden Zeiten berechnet wurden:

$$\frac{1}{\sqrt{m^2 - 4n}} \ln \frac{m - \sqrt{m^2 - 4n}}{m + \sqrt{m^2 - 4n}} \cdot \frac{2x - m - \sqrt{m^2 - 4n}}{2x - m + \sqrt{m^2 - 4n}} = t(k_1 - k_2) \tag{11}$$

Die Ergebnisse dieser Rechnungen, als auch die verwendeten Anfangskonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 6 enthalten. Aus der Tabelle geht hervor, daß die zur Einstellung des Gleichgewichtes notwendige Zeitspanne mit Abnahme der Temperatur zunimmt. Diese Tatsache ist vor allem durch die kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. Andererseits wächst aber die Gleichgewichtskonstante (größere Umwandlung), während die absolute Differenz zwischen $k_1$ und $k_2$ abnimmt. Diese Faktoren haben zur Folge, daß die zur Einstellung des Gleichgewichtes notwendige Zeit bei −10,0° auf 190 Minuten ansteigt, während bei +10,0° hierfür nur 19 Minuten benötigt werden. Mit diesen Ergebnissen können auch die von Bordwell und Garbisch [13] erhaltenen Resultate erklärt werden; denn die genannten Autoren ließen nach Hinzugabe von Salpetersäure bei −10° nur eine Minute verstreichen und fügten dann schon Harnstoff hinzu. Es ist verständlich, daß sie 97% der ursprünglich eingeführten Salpetersäure ausfällen konnten. Berechnet man die Umwandlung bei —10° für das von den oben genannten Verfassern[13] verwendete Gemisch, unter Annahme, daß das mit der Salpetersäure eingeführte Wasser in dieser kurzen Zeit bei —10° das Essigsäureanhydrid nicht hydrolysiert, so erhält man für $x = 0{,}0338$ Mol/l. Dieser Wert entspricht 2,2 % der eingeführten Salpetersäure und ist demnach in Einklang mit den von ihnen erhaltenen Ergebnissen (97 % ausgefällte Salpetersäure).

*Tabelle 6*

**Die Dauer der Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Temperaturen**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $k_1 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $k_2 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $a$ $[Ac_2O]_0$ Mol/l | $b$ $[HNO_3]_0$ Mol/l | $c$ $[AcOH]_0$ Mol/l | $x^{a)}$ $[AcONO_2]_{Gl}$ Mol/l | $t$ Min. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20,0 | 41,2 | 34,9 | 6,999 | 1,364 | 5,167 | 0,758 | 11 |
| 2 | 15,0 | 32,4 | 23,1 | 7,043 | 1,373 | 5,200 | 0,812 | 14 |
| 3 | 10,3 | 27,49 | 16,26 | 7,094 | 1,383 | 5,239 | 0,871 | 19 |
| 4 | 5,0 | 21,78 | 10,69 | 7,145 | 1,392 | 5,275 | 0,929 | 25 |
| 5 | 0,0 | 17,26 | 6,89 | 7,195 | 1,402 | 5,314 | 0,992 | 33 |
| 6 | —10,0 | 3,81 | 1,26 | 7,297 | 1,422 | 5,388 | 1,073 | 190 |

a) Zur Errechnung der Dauer benutzt man einen 97%igen Wert der angegebenen Acetylnitratkonzentrationen.

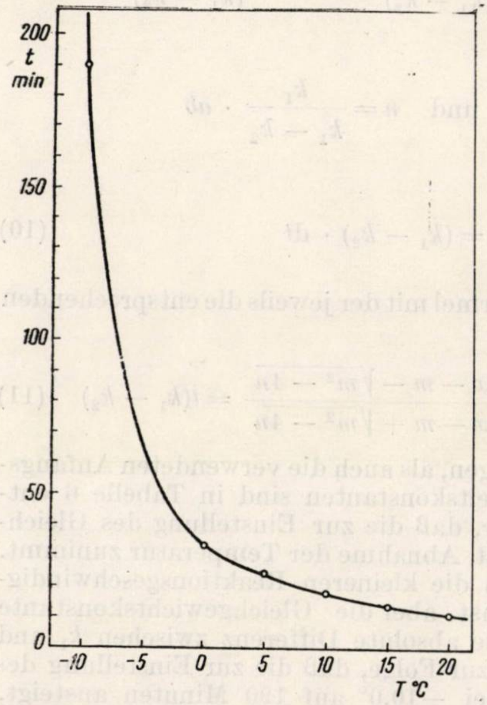


Abb. 4. — Die Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Temperaturen (97 %ige Annäherung).

Die Dauer der Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Temperatur ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Fischer und Mitarbeiter[16] berechneten die Gleichgewichtskonstante aus den von Bordwell und Garbisch[13] erhaltenen Daten betreffs der Umwandlung von Salpetersäure bei Zimmertemperatur (20—25°) und fanden einen Wert von $K = 1{,}7$. Nach unseren Ergebnissen ist die Gleichgewichtskonstante bei 20°, $K = 1{,}18$. Dieser Unterschied ist dadurch begründet daß Bordwell und Garbisch[13] die Ausfällung bei —10° vornahmen, wobei während der Abkühlung des Gemisches eine teilweise Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts stattfindet, da z.B. bei 0° die Gleichgewichtskonstante 2,46 beträgt. Andererseits ist auch die Löslichkeit des Harnstoffnitrates von oben genannten Verfassern nicht in Betracht gezogen worden, so daß die in der Lösung verbliebene Menge als umgewandelte Salpetersäure in die Rechnung eingeschlossen wurde.

## EXPERIMENTELLES

### 1. *Verwendete Reagentien*

*Essigsäureanhydrid*: Verwendet wurde analysenreines Essigsäureanhydrid der Firma Merck. Vor Gebrauch wurde die Konzentration bestimmt. Diese betrug 95—97 %.

*Salpetersäure*: Reine Salpetersäure mit einem Gehalt von 94,5 g/100 ml und frei von Stickstoffoxiden.

*Essigsäure*: Die zur Lösung von Harnstoff verwendete Essigsäure wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann fraktioniert destilliert.

*Äther*: Der verwendete Äther wurde gereinigt und getrocknet.

*Harnstoff*: analysenrein und wasserfrei.

*Harnstoffnitrat*: Das in verschiedenen Zeitabständen aus der Reaktion erhaltene Harnstoffnitrat wurde analysiert und Schmelzpunkt, Stickstoffgehalt und Azidität sind bestimmt worden. Schmelzpunkt: 152° (Zersetzung) (entsprechend den Literaturangaben[17]). Dosierung: 99 %. N %, *ber.*: 34,12; gef.: 33,80.

### 2. *Löslichkeitsbestimmung von Harnstoffnitrat*

Die Löslichkeit wurde in einem den kinetischen Messungen entsprechenden Volumen in Gegenwart und Abwesenheit von Äther bestimmt. Die Zusammensetzung der Lösung wurde so gewählt, daß die Konzentrationen von Essigsäureanhydrid und Essigsäure denjenigen entsprechen, die im Bestimmungsgemisch vorliegen, nachdem ein Teil des Anhydrids infolge des mit der Salpetersäure eingeführten Wassers zu Essigsäure zersetzt und die Harnstofflösung hinzugegeben wurde. Harnstoffnitrat wurde bei der entsprechenden Temperatur hinzugefügt, eine Std. gerührt (während einer längeren Zeit stellten wir keine Abweichung fest) und das ungelöste Nitrat nach Abfiltrieren und Trocknen gewogen. Die erhaltenen Resultate sind aus Abb. 5 ersichtlich.

---

[16] A. Fischer, A. J. Read und J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3691.

[17] „Handbuch des Chemikers", II. Bd., VEB Verlag Technik, Berlin, 1957, S. 433.

*Harnstofflösung A.* Zu 3,72 g Harnstoff fügt man 11,6 ml Äther und 11,2 ml Essigsäure hinzu und rührt bis man eine klare Lösung erhält. Das Gesamtvolumen beträgt 25 ml.

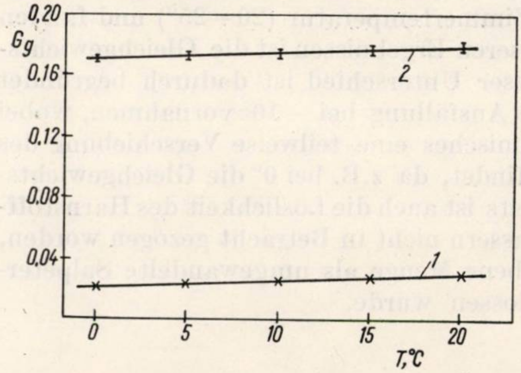


Abb. 5. — Die Löslichkeit von Harnstoffnitrat.

*1*, Die Löslichkeit von Harnstoffnitrat in 4,2 ml $Ac_2O$, 0,75 ml AcOH und 1,75 ml Harnstofflösung *A*; *2*, Die Löslichkeit von Harnstoffnitrat in 17,57 ml $Ac_2O$ und 11,66 ml AcOH.

*Harnstofflösung B.* Man löst 10 g Harnstoff in 22 ml Essigsäure und 10,9 ml Essigsäureanhydrid. Das Gesamtvolumen beträgt 40,2 ml.

## 3. *Kinetische Bestimmungen*

In einen mit Rührwerk und Thermometer versehenen 150 ml-Rundkolben gibt man 20 ml Essigsäureanhydrid und fügt dann unter Kühlung 1 ml Salpetersäure 94,5 g/100 ml hinzu. Das Reaktionsgemisch hält man eine Std. in einem Höpplerschen Thermostaten bei der betreffenden Arbeitstemperatur. Zur Ausführung der Bestimmungen entnimmt man 5 ml dieser Lösung und führt sie in einen thermostatierten 20 ml-Kolben ein. Unter heftigem Rühren gibt man 1,75 ml Harnstofflösung *A* hinzu. Das ausgeschiedene Harnstoffnitrat wird abgenutscht (Glasfritte), mit 20 ml Äther gewaschen und bis zum konstanten Gewicht bei 60° getrocknet. Diese Bestimmung wird für verschiedene Zeitabschnitte der Reaktion durchgeführt. Aus den verschiedenen erhaltenen Mengen Harnstoffnitrat, korrigiert mit der Löslichkeit, berechnet man die Konzentrationen der ausgefällten Salpetersäure. Durch graphische Darstellung der Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit (Abb. 6), bestimmt man die Anfangskonzentrationen der freien Salpetersäure und des Acetylnitrates (Differenz in Mol/l bis zur eingeführten Menge Salpetersäure). Mit Hilfe dieser Konzentrationen berechnet man die Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 5.

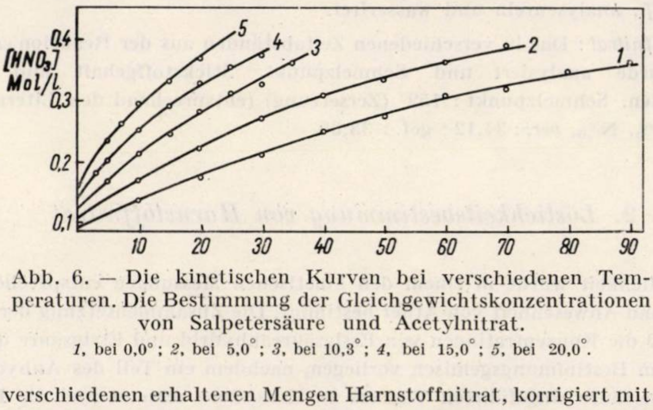


Abb. 6. — Die kinetischen Kurven bei verschiedenen Temperaturen. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von Salpetersäure und Acetylnitrat.

*1*, bei 0,0°; *2*, bei 5,0°; *3*, bei 10,3°; *4*, bei 15,0°; *5*, bei 20,0°.

In einer anderen Reihe von Versuchen wurde ein Gemisch von 20 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml Salpetersäure verwendet. Zur Einstellung des Gleichgewichtes hielt man das Reaktionsgemisch eine Std. lang bei der entsprechenden Temperatur. Nach dieser Zeit gibt man unter heftigem Rühren 10 ml Harnstofflösung *B* (ohne Äther) hinzu. Durch Bestimmung des bei verschiedenen Zeitabschnitten erhaltenen Harnstoffnitrates, korrigiert mit der entsprechenden Löslichkeit (siehe Gerade *2*, Abb. 5), erhält man die der Reaktion in Abwesenheit von Äther entsprechenden kinetischen Kurven.

*Tabelle 7*

**Die in der Bestimmungsreihe I verwendeten Anfangskonzentrationen**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $[Ac_2O]_0$ Mol/l | $[HNO_3]_0$ Mol/l | $[AcOH]_0$ Mol/l |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 8,630 | 0,739 | 3,439 |
| 2 | 5,00 | 8,550 | 0,732 | 3,400 |
| 3 | 10,30 | 8,510 | 0,728 | 3,385 |
| 4 | 15,00 | 8,450 | 0,724 | 3,360 |
| 5 | 20,00 | 8,410 | 0,721 | 3,346 |

*Tabelle 8*

**Die in der Bestimmungsreihe II verwendeten Anfangskonzentrationen**

| Lfd. Nr. | $T$ °C | $[Ac_2O]_0$ Mol/l | $[HNO_3]_0$ Mol/l | $[AcOH]_0$ Mol/l |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00 | 7,196 | 1,403 | 5,513 |
| 2 | 5,00 | 6,595 | 1,500 | 6,135 |
| 3 | 10,30 | 7,097 | 1,383 | 5,240 |
| 4 | 10,30 | 8,352 | 0,750 | 3,093 |

*Tabelle 9*

**Die Anfangskonzentrationen nach Hinzugabe der Harnstofflösung; die Anfangsgeschwindigkeiten bei 10,30° und die Teilordnungen**

| Versuch aus Tabelle 8 Nr. | $[AcONO_2]$ Mol/l | $[AcOH]$ Mol/l | $v_0$ Mol/l. sec | $m$ | $n$ | $k_2 \cdot 10^5$ l/Mol. sec | $\Delta k$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0,602 | 7,299 | 73,4 | 1,02 | 0,98 | 16,7 | 3,2 |
| 4 | 0,469 | 4,440 | 34,8 | | | 16,8 | 2,3 |

Um die Fehlerquellen der Abwägung und Filtrierung möglichst auszuschalten, wurden die Einzelbestimmungen in beiden Versuchsreihen wiederholt.

Die Versuche 3 und 4 aus Tabelle 8 benutzten wir zur Bestimmung der Teilordnung der Reaktanten. Die hierzu notwendigen Anfangsgeschwindigkeiten wurden graphisch bestimmt (Abb. 7). Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 9 enthalten.

Die Teilordnungen wurden mit Hilfe der bekannten Beziehung[18] berechnet :

$$\log v_{01}/v_{02} = m \cdot \log a_1/a_2 + n \cdot \log b_1/b_2 \qquad (12)$$

wobei *a* und *b* die Anfangskonzentrationen von Essigsäure und Acetylnitrat sind, *m* und *n* die entsprechenden Teilordnungen.

---

[18] B. STEVENS, "Chemical Kinetics", Chapman and Hall, London, 1961.

Setzt man $(m + n) = 2$ als bekannt voraus, so erhält man für $m$ und $n$ die in Tabelle 9 verzeichneten Werte.

Aus diesem Grunde wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ der Gegenreaktion die bekannte Formel:

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \tag{13}$$

verwendet.

Die erhaltenen, relativ kleinen, mittleren quadratischen Fehler bei der Errechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ rechtfertigen die Anwendung dieser Gleichung.

Der mittlere quadratische Fehler wurde mit Hilfe der Formel:

$$\Delta k\,\% = \pm \sqrt{\frac{\sum \varepsilon_i^2}{n(n-1)}} \cdot \frac{100}{k_{\mathrm{Mittelwert}}}$$

errechnet, wobei $\varepsilon_i$ die Differenz zwischen $k_{\mathrm{Mittelwert}}$ und den individuellen Werten darstellt, hingegen $n$ die Zahl dieser individuellen Werte ist.

Die Aktivierungsenthalpie und Entropie wurden entsprechend der Polányi-Eyring-Evans Gleichung:

$$k = Kh/T \cdot \exp\,(-\Delta H^{++}/RT) \cdot \exp\,(\Delta S^{++}/R)$$

wie folgt errechnet: Für die Werte $\log k/T$ und $1/T$ wurde die Rechenmethode „Korrelation mit der günstigsten Geraden" (eine für lineare Wechselbeziehungen[19] entsprechende Methode) verwendet. Es wurde die Neigung der Geraden $\log k/T - 1/T$, der Korrelationskoeffizient ($r$) und die Standardabweichung ($s$) berechnet. Aus der erhaltenen Geraden wurden die energetischen Werte entnommen und aus ($s$) der Fehler dieser Werte. Folgende Werte wurden erhalten:

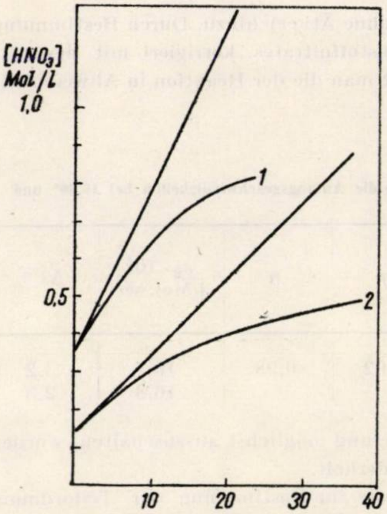


Abb. 7. — Die Bestimmung der Teilordnungen.
*1.* Versuch 3. aus Tabelle 8; *2.* Versuch 4. aus Tabelle 8.

In der Bestimmungsreihe I (in Gegenwart von Äther): $r = 0{,}999$; $s = 0{,}0183$; $\mathrm{tg}\,\varphi = 2{,}641$.

In der Bestimmungsreihe II (in Abwesenheit von Äther): $r = 0{,}997$; $s = 0{,}0575$; $\mathrm{tg}\,\varphi = 2{,}85$.

---

[19] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1449–1455 (1968)

# CHEMISORPTION AND PHOTOSORPTION ON SEMICONDUCTOR THIN FILMS

## CARBON MONOXIDE-ZINC OXIDE SYSTEM

E. SEGAL and MIHAELA TEODORESCU

Research Centre for Physical Chemistry of the Academy, Bucharest, str. Dumbrava Rosie, 23

*Received February 15, 1968*

The chemisorption of carbon monoxide on thin zinc oxide films was studied by the method of electrical resistance variation in the dark and under irradiation; on introducing the gas, the electrical resistance increases both in the dark and under irradiation. After chemisorption in the dark up to saturation, the irradiation of the film produces the decrease in the electrical resistance. In order to explain the observed phenomena, a mechanism of the chemisorption of carbon monoxide on thin zinc oxide films is proposed.

This paper presents the continuation of the study of chemisorptive and photosorptive properties of semiconductor thin films, with the carbon monoxide-zinc oxide system.

The choice of this system was determined by the fact that zinc oxide is a catalyst which oxidizes carbon monoxide,[1] both in the dark and under the action of ultraviolet radiation.

## EXPERIMENTAL

The experimental device has been already described in a previous paper.[2] Some improvements on the working cell (see figure 1) were made, to allow the deposition of the zinc film, the preparation of zinc oxide film, and the measurements.

The measurements were made after outgasing for 5 hours at 450°, the final pressure being $5 \times 10^{-8}$ torr.

During the measurements both in the dark and under irradiation, the support with the zinc oxide film was maintained at room temperature.

The carbon monoxide was introduced in the device in the same way as in [2] and was prepared by calcium oxalate thermal decomposition under vacuum ($p = 10^{-6}$ torr), and passed through a liquid nitrogen trap and potassium hydroxide for purification. The phials were filled with carbon monoxide at a pressure of $10^{-1}$ torr.

---

[1] W. Doerfler and K. Hauffe, *J. Catalysis*, **2**, 171 (1964).

[2] E. Segal and Mihaela Teodorescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 75 (1967).

The thickness of the films was measured by dissolving them in nitric acid and the amount of zinc was then determined polarographically. The films had a thickness between 1000 and 2000 Å.

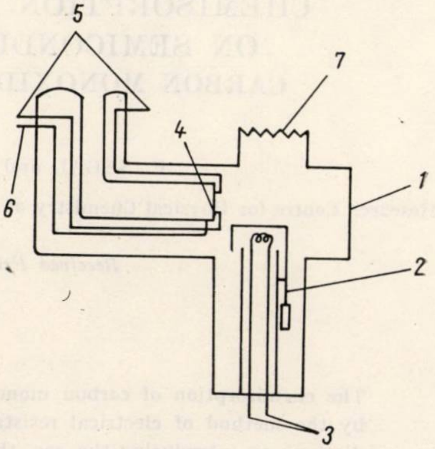


Fig. 1. — Working cell.

*1*, Quartz window for irradiation; *2*, Shielding system used for deposition, worked from outside by a magnet; *3*, Wolfram electrodes with a wire supporting the zinc of spectroscopical purity; *4*, Film support, from optically ground glass; *5*, Platinum electrodes for measurements of the electrical resistance of the film; *6*, Thermocouple; *7*, Connection with high vacuum system.

## RESULTS AND DISCUSSION

A first set of measurements was made in order to study the interaction between carbon monoxide and the zinc oxide film in the dark.

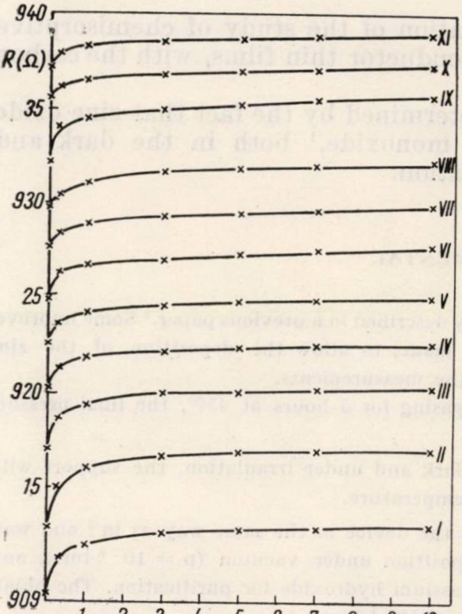


Fig. 2. — Electrical resistance variation vs. time for successive carbon monoxide introductions, in the dark.

Measurements were made for the electrical resistance of zinc oxide films as a function of time, for successive carbon monoxide introductions.

These diagrams show clearly an increase in the electrical resistance of the film, which is due to the action of carbon monoxide. After a number of gas introductions (11 in the present case), the electrical resistance does not vary any more, indicating a state of saturation.

Presuming that the surface does not contain any carbon monoxide adsorbed at the beginning of the experiment, and that the final value for the electrical conductivity corresponds to the state of saturation, the coverage of the surface $\theta$, can be estimated by means of the relation

$$\theta = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \qquad (1)$$

where $\sigma_0$, $\sigma$, and $\sigma_\infty$ are the conductibility values at the beginning, at the time $t$, and at the final state.

The experimental data show that the kinetics of the interaction process between carbon monoxide and zinc oxide films follows a modified Roghinski-Zeldovich-Elovich [3-7] equation of the form:

$$\theta = k_1 \ln t + k_2 \qquad (2)$$

The straight lines $\theta = f(\ln t)$ for the data given in figure 2, are plotted in figure 3.

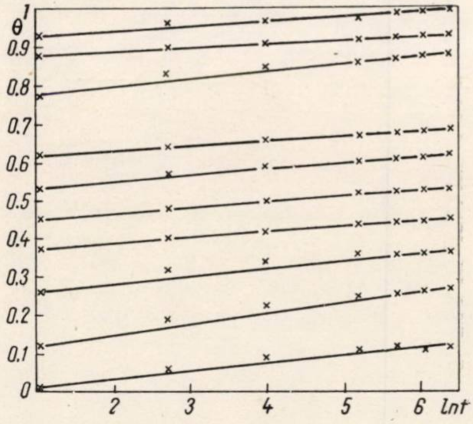


Fig. 3. – Diagram of $\theta = f$ (ln$t$) for the interaction between carbon monoxide and zinc oxide, in the dark.

To study the influence of irradiation on the interaction between carbon monoxide and the zinc oxide films, another set of measurements was made.

---

[3] S. Z. Roghinski and I. Zeldovich, *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, **1**, 449, 554, 595, 651 (1934); *Nature*, **134**, 935 (1934); *Chem. Abstr.*, **29**, 7775, 7776, 1665 (1935).

[4] S. I. Elovish and G. M. Zhabrova, *Zhur. fiz. Khim.*, **13**, 1761, 1775 (1939); "Catalysis by Metals", G. C. Boud, Academic Press, 1962, p. 108.

[5] G. D. Halsey, *J. Phys. Coll. Chem.*, **55**, 21 (1951).

[6] A. S. Porter and F. C. Tompkins, *Proc. Roy. Soc.*, **A 217**, 529 (1953).

[7] F. S. Stone, "Chemistry of the solide state", Ed. W. E. Garner, 367, Butterworth, London, 1955.

At the beginning the film was irradiated under high vacuum ($p = 5 \times 10^{-8}$ torr) for 20 minutes, until the electrical resistance showed no variation, and then successive carbon monoxide quantities were introduced* under continuous irradiation. A small increase in the electrical resistance was observed on stopping the irradiation.

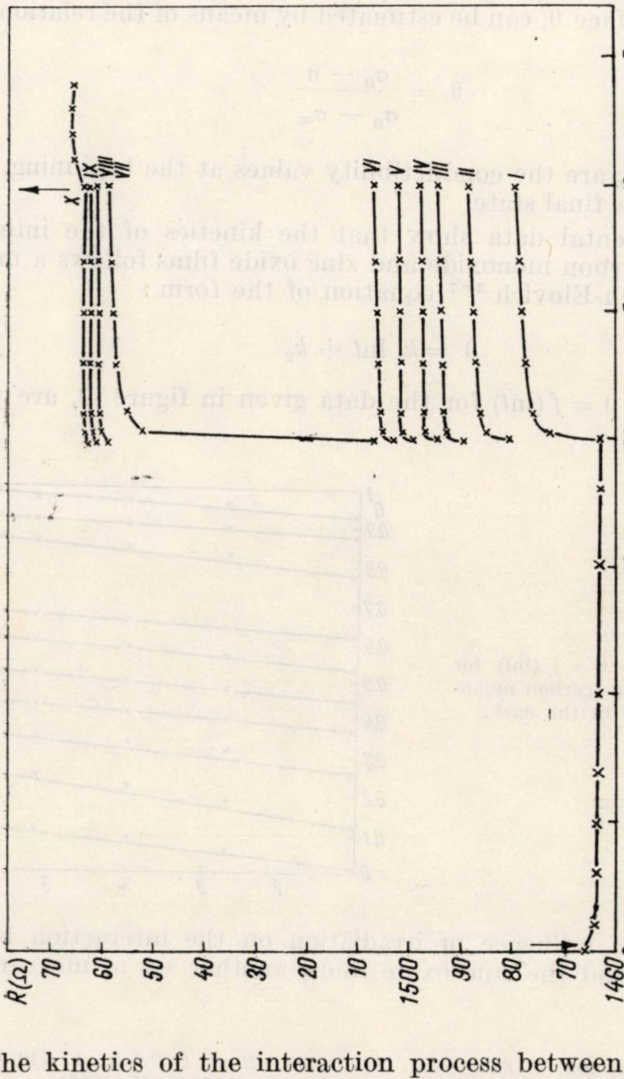


Fig. 4. — Influence of irradiation on electrical resistance of zinc oxide films, for successive carbon monoxide introductions.

(I—X) : ↓ -stating irradiation ; ↑ -stopping irradiation.

The kinetics of the interaction process between carbon monoxide and zinc oxide in these conditions is also described by Roghinski-Zel-

---

[*] The jump of the resistance value, for continuous irradiation, observed for the seventh gas introduction is due probably to a greater carbon monoxide quantity got when filling the phials.

dovich-Elovich's equation, the straight line slopes having in this case lower values than without irradiation (fig. 3).

To separate the photoconductibility effect from the photosorptive effect, a third set of experiments was made (fig. 6).

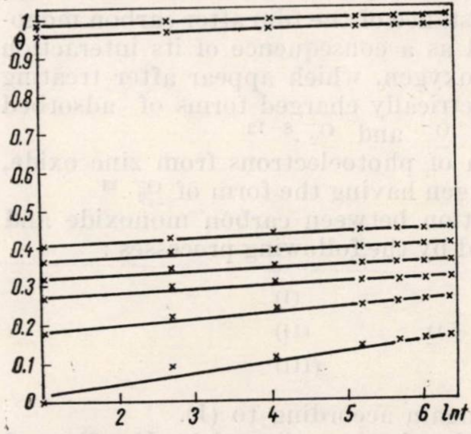


Fig. 5. — Diagram $\theta = f(\ln t)$ for the interaction between carbon monoxide and zinc oxide, under continuous irradiation.

The zinc oxide film under high-vacuum and in the dark is carbon monoxide saturated. Due to irradiation, the electrical resistance decreases, and on stopping irradiation, the electrical resistance increases but not to the same value as at the beginning. Another irradiation produces a new

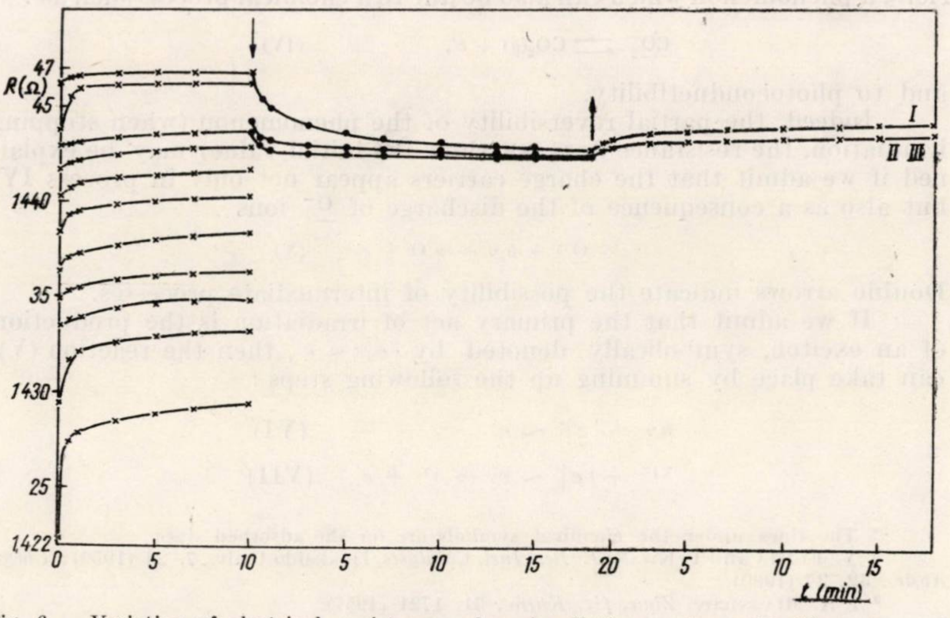


Fig. 6. — Variation of electrical resistance when irradiating a zinc oxide film, saturated with carbon monoxide
↓ — starting irradiation;
↑ — stopping irradiation.

resistance decrease, but not as large as the previous one. Without irradiation a new irreversible electrical resistance increase is obtained.

A third film irradiation leads also to a decrease in the electrical resistance. The curve without irradiation after this third irradiation, fits the value of the curve without irradiation, after the second irradiation.

The increase in the electrical resistance of the film after carbon monoxide introduction may be interpreted as a consequence of its interaction with different kinds of chemisorbed oxygen, which appear after treating the film with oxygen. Among the electrically charged forms of adsorbed oxygen on zinc oxide, we mention* $\underline{O}^-$ and $\underline{O_2}^-$.[8-12]

Measuring of the work function of photoelectrons from zinc oxide, has allowed to render evident the oxygen having the form of $\underline{O_2}^-$.[13]

In such conditions, the interaction between carbon monoxide and the zinc oxide film, may be represented by the following processes :

$$CO(g) + \underline{O}^- \rightarrow \underline{CO_2}^- \qquad (I)$$

$$CO(g) + \underline{O_2}^- \rightarrow \underline{CO_2}^- + \underline{O} \qquad (II)$$

$$\underline{O} + e' \rightarrow \underline{O}^- \qquad (III)$$

The $\underline{O}^-$ ions are able to react again according to (I).

The existence of the $\underline{CO_2}^-$ form, has been confirmed by Hauffe and Schlosser,[12] who have found an increase in the electrical resistance of zinc oxide in the presence of carbon dioxide.

The decrease in the electrical resistance of zinc oxide after irradiation (fig. 6), is an evidence for the increase in the number of charge carriers, a phenomenon which can also be due to a chemical process such as :

$$\underline{CO_2}^- \rightleftarrows CO_2(g) + e', \qquad (IV)$$

and to photoconductibility.

Indeed, the partial reversibility of the phenomenon (when stopping irradiation, the resistance does not show the initial value) may be explained if we admit that the charge carriers appear not only in process IV, but also as a consequence of the discharge of $\underline{O}^-$ ions

$$\underline{O}^- + h\nu \rightarrow\rightarrow \underline{O} + e' \qquad (V)$$

Double arrows indicate the possibility of intermediate processes.

If we admit that the primary act of irradiation is the production of an exciton, symbolically denoted by $|e|^{\cdot}\sim e'$, then the reaction (V), can take place by summing up the following steps :

$$h\nu \rightarrow |e|^{\cdot} \sim e' \qquad (VI)$$

$$\underline{O}^- + |e|^{\cdot} \sim e' \rightarrow \underline{O} + e' \qquad (VII)$$

---

* The lines under the chemical symbols are for the adsorbed state.

[8] Y. Fujita and T. Kwan, *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., **7**, 24 (1959) ; *Chem. Abstr.*, **52**, 27 (1960).

[9] I. A. Miasnicov, *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 1721 (1957).

[10] E. R. S. Winter, *Adv. Catalysis*, **10**, 196 (1958).

[11] R. Y. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 99 (1962).

[12] W. Doerffler and K. Hauffe, *J. Catalysis*, **2**, 156 (1964).

[13] F. I. Vilesov and A. N. Terenin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **125**, 1053 (1959).

## CONCLUSIONS

I. — A study has been made of the interaction of carbon monoxide with zinc oxide films, obtained by oxidizing zinc films prepared by high-vacuum evaporation.

II. — The electrical resistance of zinc oxide films increases due to the carbon monoxide action.

III. — A possible interpretation of these phenomena based on the interaction of carbon monoxide with varieties of charged chemisorbed oxygen on films, has been proposed.

IV. — The irradiation of zinc oxide films saturated with carbon monoxide, with ultraviolet radiation ($\lambda = 365$ mμ) leads to the decrease in their electrical resistance. The phenomenon can be due to the desorption of carbon dioxide from the surface, and also to the discharge of $\underline{O}^-$ ions after their interaction with excitons produced by irradiation.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1457–1461 (1968)

# LABELLING STUDY OF $I-C_6H_4-SO_3Na$ WITH $^{131}I$ BY ISOTOPIC EXCHANGE REACTION

C. N. ŢURCANU

Institute for Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

*Received February 29, 1968*

**The labelling of *p*-iodobenzenesulphonic acid (Na salt) with $^{131}I$ by isotopic exchange in different systems and conditions was investigated. The exchange yield depends on the nature of the solvent ; the homogeneous exchange is more rapid than the heterogeneous exchange. The glycerine system offers the possibility to obtain $^{131}I$ labelled *p*-iodobenzenesulphonic acid (Na salt) by a new, simple, economic and rapid method with a good yield, a high specific activity and radiochemical purity.**

The isotopic exchange between inorganic and organic iodine compounds has been very much investigated. The influence of various factors such as : solvent, cation, molecular substituent and experimental conditions (catalyst, pressure, light γ-radiation) on the exchange rates has been also studied. The labelling of *p*-iodobenzenesulphonic acid with $^{131}I$ by an isotopic exchange reaction is not described elsewhere, and for this reason we considered this study to be of interest. The exchange possibility in our case was suggested by its existence for aromatic iodine compounds.[1-7] Lability of the C—I bond in the *p*-iodobenzenesulphonic acid molecule has been demonstrated by the substitution of iodine by a second sulphonic group [8,9] :

$$I-C_6H_4-SO_3Na + NaHSO_3 \rightarrow NaSO_3-C_6H_4-SO_3Na$$

It is possible for the breaking of the C—I bond during the isotopic exchange reaction to occur in our systems either by a mechanism of

---

[1] D. J. Sibbett and R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 761, 763 and 767 (1953).
[2] S. May, M. Sarrof, A. Vobauré and P. Daudel, *Compt. rend.*, **233**, 744 (1951).
[3] S. May, A. Fava and B. Giraudel, *Compt. rend.*, **236**, 286 (1953).
[4] A. M. Kristjanson and C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **29**, 154 (1951).
[5] S. May and B. Giraudel, *Compt. rend.*, **234**, 326 and 2280 (1952).
[6] C. A. Marcopoulos, *Chim. chronika*, **28**, 82 (1963).
[7] M. Anbar and R. Rein, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 975.
[8] R. W. Rosenmund, *Chem. Ber.*, **54**, 433 (1921).
[9] H. M. Grobowska and K. Okon, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, **9**, 183 (1961), and **10**, 529 (1963).

homolytic substitution, $R-I; {}^{*}I \rightleftharpoons R-{}^{*}I + I$, or of nucleophilic substitution $R-I + {}^{*}I^{-} \rightleftharpoons R-{}^{*}I + I^{-}$.

Different alcohols were used as exchange media : n-decanol, n-octanol (heterogeneous systems), ethylene glycol, glycerine and aqueous solutions of methanol, ethanol and acetone (homogeneous systems). After refluxing the solvent at boiling temperature, the products were separated by paper chromatography, and the exchange yield was calculated from the activities of the spots.

## EXPERIMENTAL

All reagents used in the present investigation were of analytical reagent grade. Na $^{131}I$ was obtained from $TeO_2$ irradiated in a VVR-S reactor. $^{131}I_2$ was labelled by isotopic exchange with carrier-free $Na^{131}I$.[10] Inactive $I-C_6H_4-SO_3Na$ was synthesized according to a method mentioned elsewhere.[11] The labelled products were separated on Shleicher-Schuul no 2040 *a*, and no 2045 a paper, using a mixture of i-BuOH + EtOH + 25 %$NH_3$ (2 : 1 : 1), the developing time being 18 hrs.[12] For the heterogeneous systems before analysis the products were extracted with a solution containing small amounts of the reactants used as carriers. Elemental iodine was reduced with $Na_2SO_3$. The chromatogram radioactivity was measured with a TESLA type NZQ 615 unit.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The experimental results obtained for iodine exchange in different solvents are shown in table 1. The chosen systems enabled us to study the temperature dependence for a large range as well as the influence of the solvent nature. For the exchange between $I-C_6H_4SO_3Na$ and $^{131}I_2$ the influence of the polarity of the exchange medium has not been put into evidence because of the very slow rates. The variation of the exchange yield for $Na^{131}I$ with the refluxing time for n-decanol (heterogeneous system) is presented in figure 1. The slow rate of the exchange yields a straight line.

For the homogeneous glycerine system, (fig. 2) the yield increases quickly up to a maximum value (85%) corresponding to 2 hrs of refluxing. Prolonged heating leads to a thermal decomposition of $I-C_6H_4-SO_3Na$. Water addition reduces considerably the exchange rate as shown in figure 3.

The experimental data confirm that the homogeneous exchange is more rapid than the heterogeneous exchange as seen in table 1, experiments 11 and 14. The exchange yield for $Na^{131}I$ for 20 hrs of heating at 197° in ethylene glycol is 20%, and for 21 hrs at 194° in n-octanol only 4.4%. It is possible that the density of OH-alcoholic groups have a great influence on the exchange rate ; on the other hand, this would confirm the good exchange yields obtained in the case of polyethylene glycol media.[13] The presence of water in a high concentration, figure 3, diminishes the rate of exchange, probably because of hydrogen bonds.[14]

---

[10] R. H. Herber, "Inorganic isotopic synthesis", W. A. Benjamin, Inc. Publishers, New York, 1962, p. 241.

[11] C. N. Turcanu, *Studii și Cercetări Chim., Romania*, **16**, 653 (1968).

[12] C. N. Turcanu and I. Zamfir, *Studii și Cercetări Chim., Romania*, **16**, 215 (1968).

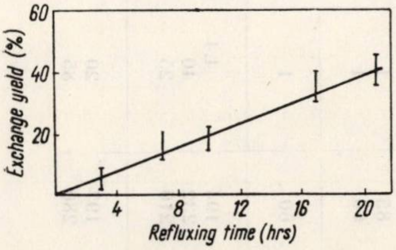


Fig. 1. — Variation of the yield from isotopic exchange reaction between I — $C_6H_4$ — $SO_3Na$ and $Na^{131}I$ with refluxing time in n-decanol medium (heterogeneous system).

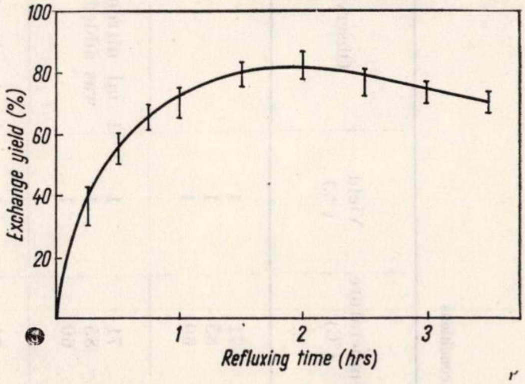


Fig. 2. Variation of the yield from isotopic exchange reaction between $I-C_6H_4SO_3Na$ and $Na^{131}I$ with refluxing time in glycerine medium (homogeneous system).

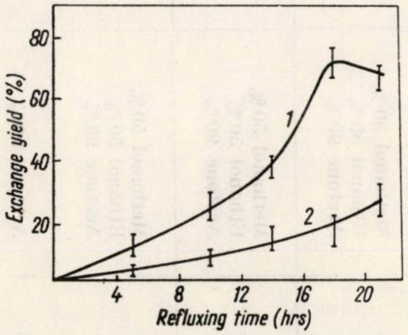


Fig. 3. — Influence of the presence of water in glycerine exchange medium (variation of the yield with refluxing time). *1*, Glycerine 95% — water 5% system, refluxing temperature increases from 220° to 235° ; *2*, Glycerine 80% — water 20% system, refluxing temperature increases from 155° to 175°.

---

[13] A. MURRAY and D. L. WILIAMS, "Organic synthesis with isotopes", vol. 2, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958, p. 1167 and 1252.

[14] J. A. LEARY and M. KAHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4173 (1959).

*Table 1*

**Iodine exchange yield for $I-C_6H_4-SO_3Na$ in different systems and conditions**

| No. | Iodine chemical form | Iodine concentration (mg/ml) | Iodine concentration as $I-C_6H_4-SO_3Na$ (mg/ml) | Exchange medium | Time (hrs) | Temperature (°C) | Yield (%) | Observations |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Methanol 50% | 9 | 71 | 1 | |
| 2 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Ethanol 50% | 9 | 85 | 1 | |
| 3 | $I_2$ | 0.8 | 20 | Acetone 90% | 5 | 60 | 1 | |
| 4 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Methanol 50% | 4 | 71 | 1 | 1 ml nitromethane was added |
| 5 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Ethanol 50% | 4 | 85 | 1 | |
| 6 | $I_2$ | 0.8 | 20 | Acetone 90% | 4 | 60 | 1 | |
| 7 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Methanol 50% | 5 | 71 | 1 | 1 ml nitro-benzene was added |
| 8 | $I_2$ | 0.8 | 40 | Ethanol 50% | 5 | 85 | 1 | |
| 9 | $I_2$ | 0.8 | 20 | Acetone 90% | 5 | 60 | 1 | |
| 10 | Na I | 0.9 | 20 | Acetone 90% | 10 | 60 | 1 | |
| 11 | Na I | | | n-Octanol | 21 | 194 | 4.4 | heterogeneous exchange systems |
| 12 | Na I | | | n-Decanol | 21 | 232 | 40 | |
| 13 | Na I | | | Benzyl-alcohol | 12 | 210 | 25 | |
| 14 | Na I | 0.3 | 25 | Ethylene glycol | 20 | 197 | 20 | |
| 15 | Na I | 0.3 | 25 | Glycerine | 2 | 280 | 85 | |

## CONCLUSIONS

The present experiments bring new data in the problem of the radioiodine labelling of the aromatic iodine compounds by isotopic exchange reactions. The glycerine system offers a possibility to obtain *p*-iodobenzene sulphonic acid (Na salt) labelled with $^{131}I$ by a new, simple, economic and rapid method with a good yield, a high specific activity and radiochemical purity.

*Acknowledgements.* The author is greatly indebted to Dr. doc. C. Chiotan for the critical discussions of the manuscript and to Mrs. Sofia Popescu and Mr. R. Dragomir for technical assistance.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1463 – 1467 (1968)

# DOSAGES INDIRECTS PAR LA MÉTHODE DE LA RÉTRODIFFUSION DES RAYONNEMENTS $\beta^-$. I

## DOSAGE DU SODIUM

GH. MARCU et V. SĂCELEAN
**Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, 59 – 65, str. Donáth**

*Reçu le 16 février 1968*

**On propose une nouvelle méthode indirecte de dosage radiométrique du sodium, basée sur la dépendance entre la concentration d'une solution et l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés. Dans une solution contenant des ions $Zn^{2+}$ et $UO_2^{2+}$ on introduit la solution contenant le sodium à déterminer. Après la précipitation du composé $NaZn\,[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O$, la capacité de rétrodiffusion de la solution baisse en proportion directe avec les ions éliminés par précipitation, donc avec le sodium introduit. La méthode est utile pour les analyses en série du sodium.**

Un aspect important de l'interaction des électrons avec la substance c'est leur rétrodiffusion partielle par le milieu reflétant, propriété qui constitue les assises de nombreuses applications pratiques.

Parmi celles-ci, le procédé d'analyse basé sur la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$ connaît une extension de plus en plus grande, grâce aux nombreux avantages qu'il présente par rapport aux autres méthodes d'analyse.

Quoique le mécanisme de la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$ soit très compliqué et assez mal expliqué, on a trouvé certaines dépendances empiriques pouvant être utilisées avec succès à l'analyse chimique.

Parmi ces relations empiriques on a pris en considération deux, notamment : celle établie par Müller [1] (I) par laquelle on peut calculer le nombre atomique fictif, $\overline{Z}_{A_mB_n}$, d'un composé $A_mB_n$ et une autre semblable, proposée par Danguy et Quivy [2] (II), par laquelle on peut calculer le nombre atomique fictif d'une solution ,$\overline{Z}_{\text{sol.}}$, qui contient dissoute une seule substance

$$\overline{Z}_{A_mB_n} = \frac{mAZ_A + nBZ_B}{mA + nB} \qquad \text{(I)}$$

---

[1] R. H. Müller, *Phys. Rev.*, **93**, 891 (1954).
[2] L. Danguy et R. Quivy, *J. Phys. radium*, **17**, 320 (1956).

où $A$ et $B$ sont les masses atomiques des composants de la molécule, alors que $Z_A$ et $Z_B$ sont leurs nombres atomiques

$$\overline{Z}_{\text{sol.}} = \frac{p\overline{Z}_{A_mB_n} + (100 - p)\,\overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \tag{II}$$

où $\overline{Z}_{A_mB_n}$ et $\overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}$ sont donnés par la formule (I) et $p$ représente la concentration en pour-cent du composé $A_mB_n$.

Vu ces deux relations, on peut en déduire une formule qui permette de calculer le nombre atomique fictif d'une solution qui contient plusieurs substances dissoutes

$$\overline{Z}_{\text{sol.}} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n} p_{k_i} (\overline{Z}_{k_i} - \overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}) + \overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}} \tag{III}$$

où $p_{k_i}$ représente la concentration en pour-cent et $\overline{Z}_{k_i}$, ainsi que $\overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}$ sont calculés à l'aide de la formule (I).

On a constaté au cours de nombreuses études concernant la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$ par les solutions que, dans les mêmes conditions de travail, l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés varie en rapport directement proportionnel avec $\overline{Z}_{\text{sol.}}$.

D'autre part, ainsi qu'il résulte de la formule (III), pour une solution donnée, $\overline{Z}_{\text{sol.}}$ et, implicitement, l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés ne dépendent que de la variation de $p_{k_i}$, puisque $\overline{Z}_{k_i}$. et $\overline{Z}_{\text{H}_2\text{O}}$ sont constants.

La méthode de dosage indirecte est basée justement sur la variation de l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés avec la variation de $p_{k_i}$.

Pratiquement on procède de la manière suivante : à un volume déterminé d'une solution avec $\overline{Z}_{\text{sol.}}$ grande on ajoute un volume constant de solutions qui contiennent l'élément à analyser dans des concentrations différentes ($\overline{Z}_{\text{sol.}}$ petite) et, après la précipitation de l'élément à analyser avec un ou plusieurs ions de la première solution, on détermine l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés, $\Lambda$, par une quote-part de la solution filtrée.

Il est évident que $\Lambda$ varie en rapport inversement proportionnel avec la concentration de l'élément d'analyse.

Pour déterminer l'élément d'analyse nous proposons le procédé suivant : on prend deux épreuves étalon de concentration $C_1$ et $C_2$, on détermine l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés, $\Lambda_1$, respectivement $\Lambda_2$, puis on détermine l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés par l'épreuve inconnue $\Lambda_x$. En écrivant la condition de colinéarité des trois points

$$\begin{vmatrix} C_1 & \Lambda_1 & 1 \\ C_2 & \Lambda_2 & 1 \\ C_x & \Lambda_x & 1 \end{vmatrix} = 0$$

on obtient la concentration de l'épreuve inconnue $C_x$

$$C_x = \frac{C_1(\Lambda_2 - \Lambda_x) + C_2(\Lambda_x - \Lambda_1)}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \tag{IV}$$

## MODE DE TRAVAIL

*Appareillage.* Pour la détermination de l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés on a utilisé une batterie à deux compteurs Geiger-Müller, type STS — 6, liés parallèlement et connectés à un numérateur nucléaire.

Les compteurs ont été fixés sur une plaque de plexiglas, la distance entre eux étant de 3 cm et celle entre les compteurs et la surface de la solution de 1,3 cm. On a employé comme source de radiations $^{204}TlNO_3$ de ~ 10 mCi, source fixée entre les deux compteurs à 0,7 cm de la surface de la solution. La surface de la source était de 3,14 cm$^2$.

La solution à analyser a été mise dans une cuve cylindrique de plexiglas au rayon de 3,7 cm et à la hauteur de 1,2 cm.

*Le réactif de précipitation.*[3] On dissout à chaud 100 g de $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dans 60 g d'acide acétique 30 % et 490 g d'eau. De même on dissout 300 g de $Zn\ (CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ dans 30 g d'acide acétique 30 % et 320 g d'eau. On mélange les deux solutions. Si, après avoir laissé 24 heures, il ne se forme pas de précipité de $NaZn\ [UO_2\ (CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O$, dû au sodium contenu par les réactifs, on ajoute un peu de solution de chlorure de sodium et on filtre le précipité formé.

*Procédé.* On prend 3 ml de solution faiblement acide qui ne contient pas plus de 24 mg de sodium et on ajoute 30 ml du réactif de précipitation. On la tient en repos au moins une demi-heure (en agitant de temps à autre) et puis on filtre par un creuset en verre ou en porcelaine. On en prend 25 ml et on y détermine l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés.

*Données expérimentales.* On a calculé la quantité de sodium des épreuves à analyser à l'aide de la formule (IV). On a pris deux épreuves étalon ayant : $C_1 = 21$ mg de Na, $\Lambda_1 = 25\,800$ coups/minute, $C_2 = 8{,}4$ mg de Na et $\Lambda_2 = 27\,810$ coups/minute.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

*Tableau 1*

**Dosage indirect du sodium par la méthode de la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$**

| N° d'ordre | Sodium pris mg | $^*\Lambda_x$ coups/minute | Sodium trouvé mg | ε % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,20 | 28.486 | 4,16 | −0,95 |
| 2 | 6,30 | 28.162 | 6,19 | −1,75 |
| 3 | 10,50 | 27.450 | 10,66 | +1,52 |
| 4 | 12,60 | 27.122 | 12,71 | +0,87 |
| 5 | 15,75 | 26.604 | 15,96 | +1,33 |
| 6 | 16,80 | 26.494 | 16,65 | −0,89 |
| 7 | 17,85 | 26.308 | 17,82 | −0,17 |
| 8 | 18,90 | 26.100 | 19,12 | +1,16 |
| 9 | 22,05 | 25.610 | 22,18 | +0,59 |
| 10 | 24,15 | 25.275 | 24,29 | +0,58 |

* Chaque résultat constitue la moyenne de six déterminations.

L'influence des rayonnements des produits de désintégration de l'uranium sur la détermination du sodium est présentée dans la figure 1.

---

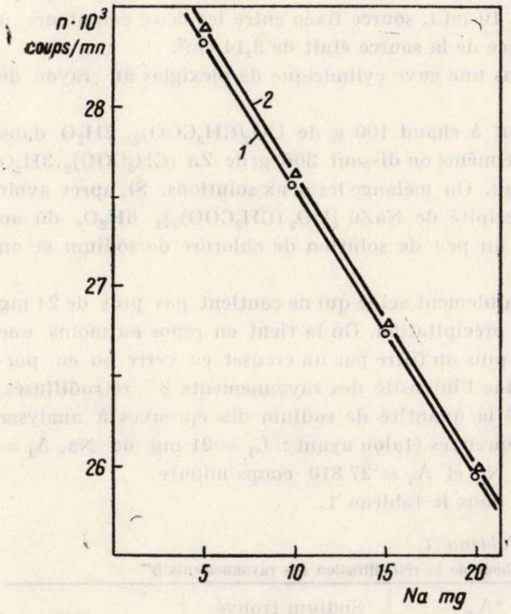
[3] J. M. Kolthoff et J. Philip Elving, « Treatise on analytical chemistry », II$^e$ Part., Vol. I, Interscience Publishers, New York—Londres, 1961, p. 435.

## DISCUSSION

Pour le dosage du sodium par cette méthode on a choisi une réaction de précipitation très avantageuse

$$\begin{aligned} &\mathrm{NaCl} + \mathrm{Zn(CH_3COO)_2} + 3\mathrm{UO_2(CH_3COO)_2} + \mathrm{CH_3COOH} + \\ &+ 6\mathrm{H_2O} = \mathrm{NaZn\,[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O} + \mathrm{HCl} \end{aligned} \qquad \text{(V)}$$

On voit de cette équation qu'un ion sodium élimine du système (parmi les éléments à $Z$ plus grand) un ion zinc et trois ions uranyl, ce qui fait que la précipitation d'une petite quantité de sodium conduit à une variation suffisamment grande de $Z_{\mathrm{sol.}}$, respectivement de $\Lambda$, de sorte que le dosage du sodium devient possible entre 4—24 mg, sans que l'erreur relative dépasse 1,75%.



Fg. 1. — Variation de l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés, immédiatement après la filtration du $\mathrm{NaZn\ [UO_2\ (CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O}$, (droite *1*) et après 24 heures (droite *2*).

Bien sûr, l'apport presque intégral à la variation de l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés, en fonction de la quantité de sodium précipité, est dû à l'uranyl, ce qui a été montré d'ailleurs dans les travaux antérieurs par Marcu et ses collaborateurs.[4,5]

Vu que le réactif de précipitation contient relativement beaucoup d'uranium, pour ne pas avoir un fond trop grand de rayonnements dû à ses produits de désintégration (particulièrement $\mathrm{UX_1}$), on recommande la purification, au préalable, de l'acétate d'uranyl, au cas où il a été préparé depuis longtemps.

---

[4] GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **12**, 51 (1967).

[5] GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 653 (1967).

A cette fin il suffit de recristalliser l'acétate d'uranyl dans de l'eau acidulée par de l'acide acétique. Compte tenu de l'influence des produits de désintégration de l'uranyl sur les déterminations, on a étudié la variation de l'intensité des rayonnements $\beta^-$ rétrodiffusés pour les mêmes quantités de sodium, à différents intervalles de temps (figure 1). On remarque sur cette figure que les produits de désintégration de l'uranyl influent sur le dosage du sodium seulement au cas où les mesures sur $\Lambda$ sont effectuées après $\sim$ 6 heures de la précipitation du sodium, menant à des erreurs négatives.

Nous considérons que, dans les conditions de travail décrites, la méthode est utile pour les analyses en série du sodium.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1463–1467 (1968)

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1469–1476 (1968)

# EXTRAKTION VON ZIRKONIUM IN FLÜSSIGER PHASE MIT n-BUTANOL. I*

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU und GIZELLA NEMES

Arbeitsstelle der Akademie, Zweigstelle Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Eingegangen am 1. März 1968*

Es wurden die optimalen Bedingungen zur Zirkoniumextraktion mit n-Butanol unter Einwirkung von Trichloressigsäure (TCA) und Natriumtrichlorazetat (TCANa) aus Salzsäurelösungen festgesetzt. Weiterhin wurde der Blaukomplex (Zr-VPC) untersucht. Die Gleichgewichtskonstante $9{,}2.10^{-12}$ und die Zusammensetzung Zr : VPC = 2 :1 dieses Komplexes wurde mit Hilfe der kontinuierlichen Variationsmethode und des Neigungsverhältnisses bestimmt. Die Methode wurde zur Extraktion von Zirkonium aus einigen Legierungen und Erzen mit Abweichungen unter 1 % angewendet.

Da Zirkonium eines der Elemente ist, für das ein ungewöhnliches Interesse im Programm der Nuklearenergie besteht, ist es nicht überraschend, daß das Fachschrifttum nunmehr so reich an Arbeiten ist, welche sich auf Extraktion dieses Elements in flüssiger Phase beziehen.

Die Extraktion beruht mehr auf der Bildung von Chelatverbindungen [1,2] als auf der Bildung von Komplexen anderer Natur (Ionenassoziation, usw.). Die organische Phase ändert sich von Fall zu Fall, je nach der Natur der extrahierten Verbindung. Zu diesem Zweck wurden verwendet : Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate derselben, Alkohole, Äthere, Estere, usw.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung der optimalen Bedingungen für die Extraktion von Zirkonium mit n-Butanol aus wäßriger, salzsaurer Phase unter Einwirkung von Trichloressigsäure und Natriumtrichlorazetat verfolgt.

## EXPERIMENTELLES

*Apparatur.* Die optischen Messungen wurden mit einem Pulfrich-Photometer mit ,,Elpho''-Zusatzteil, C. Zeiss Jena vorgenommen, wobei Küvetten von 1 und 2 cm verwendet wurden, sowie mit einem ,,Unicam''-Spektrophotometer S.P. 800-Cambridge mit Küvetten von 2 und 4 cm.

---

* Diese Arbeit wurde anläßlich der Dritten Landeskonferenz für Chemie im Juni 1966 vorgetragen.

[1] G. Morrison und H. Freiser, ,,Solvent extraction in Analytical Chemistry'', John Wiley & Sons INC New York, 1957, S. 135.

[2] J. Stary, ,,Solvent Extraction of Metal Chelates'', Pergamon Press, 1964, S. 51.

*Reagens.* $10^{-1}$M Zirkonylchloridlösungen präpariert man durch Auflösen der entsprechenden Menge vom $ZrOCl_2 . 8H_2O$ *p.a.* Riedel de Haën A.G. in $10^{-2}$N Salzsäure, wobei der Titer der Lösung gravimetrisch für $ZrO_2$ bestimmt wurde.

— $10^{-3}$M Butanollösung aus Brenzkatechinviolett VPC ,,Chemapol'' Prag wird durch Auflösen der entsprechenden VPC-Menge in Butanol erhalten.

— 33 % wäßr. und butanol. Lösungen von Trichloressigsäure (TCA) *p.a.* ,,Chinoin'' Budapest. Der Titer der Lösungen wurde durch Titration mit $10^{-1}$N Natriumhydroxid gegenüber einem Gemisch aus Methylrot und Methylenblau als Indikator bestimmt. Im Falle der Butanollösung konnte die Titration nach Hinzufügen von Äthanol in der homogenen wäßr. Phase durchgeführt werden.

— 33 %iges Natriumtrichlorazetat (TCANa) wurde durch Versetzen von TCA-Lösung mit der berechneten NaOH-Menge bis zum pH-Wert = 7 erhalten.

— n-Butylalkohol wurde präpariert, indem die zwischen 117—118,5° erhaltene Fraktion bei der Rektifikation des durch Gärung hergestellten Butylalkohols zurückbehalten wurde.

— $10^{-2}$N HCl

— Pyridin ,,Analar'', England.

*Arbeitsmethode.* Die Veränderung des Verteilungsgleichgewichts von Zirkonium zwischen wäßr. Lösung und Butanol in Abhängigkeit vom Gehalt an Trichloressigsäure und Natriumtrichlorazetat wurde bestimmt, indem ein konstantes Volumen von 10 ml wäßr. Salzsäurelösung von Zirkonylchlorid mit unterschiedlichen Mengen wäßr. oder butanol. Lösung von TCA oder wäßr. TCANa-Lösung gemischt wurden, wobei die Extraktion jedesmal mit einem gleichen Volumen von in Wasser gesättigtem Butanol ausgeführt wurde. Nach Ausschütteln in einem Scheidetrichter bei gewöhnlicher Temperatur, 1 Min. lang, wonach man 10 Min. stehen läßt, stellt sich das Gleichgewicht zwischen den Phasen ein. Danach wird die organische Phase abgesondert, in der sich der Gehalt an Zirkonium bestimmen läßt, welcher gleichzeitig auch in der wäßr. Phase bestimmt wird.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Änderung der prozentuellen Zirkoniumextraktion in Abhängigkeit von unterschiedlichen TCA-Mengen in wäßriger und butanolischer Lösung, während Abb. 3 die Veränderung der prozentuellen Extraktion in Abhängigkeit von unterschiedlichen Mengen TCANa aufweist. Aus der Untersuchung der graphischen Darstellungen geht hervor, daß bei einer Zugabe von 5 ml TCA die prozentuelle Extraktion einen Höchstwert von 92 % erreicht; im Falle der Butanollösung der TCA-Säure war der Höchstwert 95 %, während im Falle von TCANa eine viel größere Wirksamkeit des Aussalzungseffekts durch die Zugabe von nur 3 ml bewiesen wird, wobei die prozentuelle Extraktion den Wert von 98 % erreicht.

Der Zirkoniumgehalt des Butanolextraktes der durch Extraktion von $10^{-1}$M Zirkonylchloridlösungen erhalten wurde, ist in Form von $ZrO_2$ nach Fällung mit Ammoniumhydroxid in der homogenen Phase bestimmt worden, die durch Zugabe von Äthanol entstanden war. Im Falle von $10^{-3}$M Lösungen wurden die Bestimmungen auf spektrophotometrischem Wege mit Brenzkatechinviolett in der organischen Phase vorgenommen.

Zu diesem Zweck wurde der blaufarbene Komplex (Zr-VPC) in Butanollösung untersucht. Die Absorptionskurve dieses Komplexes wird in Abb. 4 (Kurve *3*) neben den Absorptionskurven von Brenzkatechinviolett mit Pyridin (Kurve *2*) und neben den pyridinlosen (Kurve *1*) dargestellt.

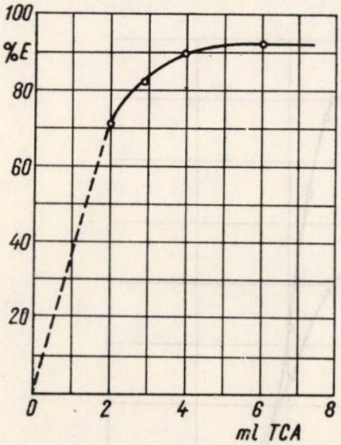


Abb. 1. — $10^{-3}$M Zirkonylchloridlösung mit 33 % wäßr. TCA-Lösung, pH = 1.

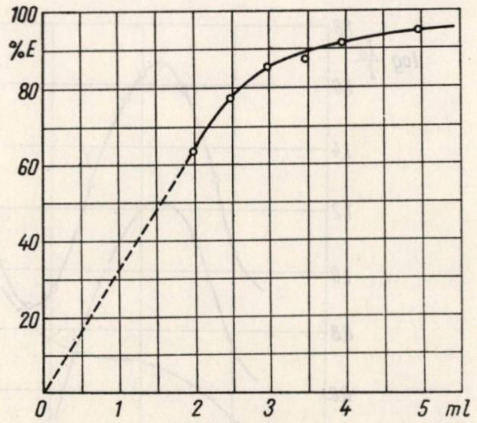


Abb.2. — $10^{-2}$M Zirkonylchloridlösung mit 33 % TCA-Butanollösung, pH = 1.

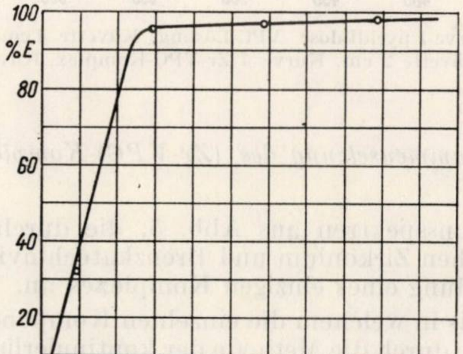


Abb. 3. — $10^{-1}$M Zirkonylchloridlösung mit 33 % wäßr. TCANa-Lösung, pH = 4 – 5.

Aus der Untersuchung der Absorptionskurven geht hervor, daß VPC zwei betonte Maxima bei 440 mμ und bei 570 mμ aufweist, während der (Zr-VPC)-Komplex nur ein einziges Maximum bei 570 mμ und eine bemerkenswerte Absorption bei 440 mμ hat. Nach einer Zugabe von

Pyridin verschwindet das VPC-Maximum von 570 mμ vollständig, und es verbleibt nur das Maximum von 440 mμ. Diese Tatsache hat uns gestattet, eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode des Zirkoniums in Butanolmedium mit VPC auszuarbeiten.

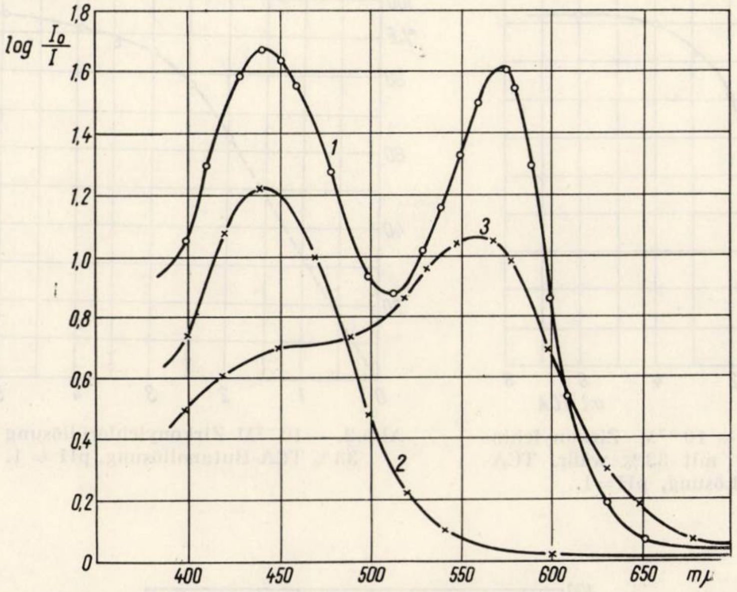


Abb. 4. — Kurve *1* pyridinlose VPC-Lösung, Küvette 4 cm. Kurve *2* mit Pyridin, Küvette 2 cm. Kurve *3* Zr-VPC-Komplex, Küvette 4 cm.

## *Zusammensetzung des (Zr-VPC)-Komplexes*

Die Absorptionsspektren aus Abb. 5, die durch Veränderung des Verhältnisses zwischen Zirkonium und Brenzkatechinviolett erhalten wurden, zeigen die Bildung eines einzigen Komplexes an.

Das Verhältnis in welchem die einzelnen Komponenten sich zueinander befinden, wurde durch die Methode der kontinuierlichen Veränderung,[3] siehe Abb. 6, sowie durch die Methode der Neigungsverhältnisse,[4] siehe Abb. 7, bestimmt. Beide Methoden bestätigen für den (Zr-VPC)-Komplex die Zusammensetzung : 2 Zr : 1 VPC.

*Die Gleichgewichtskonstante* wurde mit einer graphischen, von Sakellaridis [5] vorgeschlagenen Methode berechnet, wobei die Kurve der kontinuierlichen Veränderungen (siehe Abb. 6) verwendet wurde, die mit äquimolaren Zirkonium- und VPC-Lösungen erhalten wurde.

---

[3] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[4] A. E. Harvey und D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950); **74**, 4744 (1952).

[5] P. Sakellaridis, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 282.

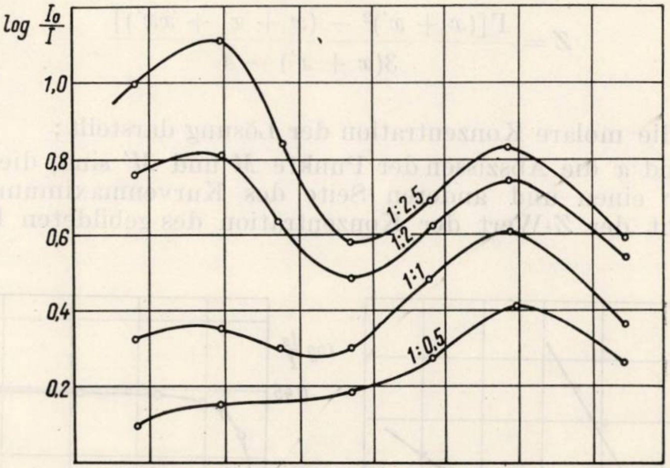


Abb. 5. — $10^{-3}$M Zirkonium- und $10^{-3}$M VPC-Lösungen. Küvette 1,998 cm.

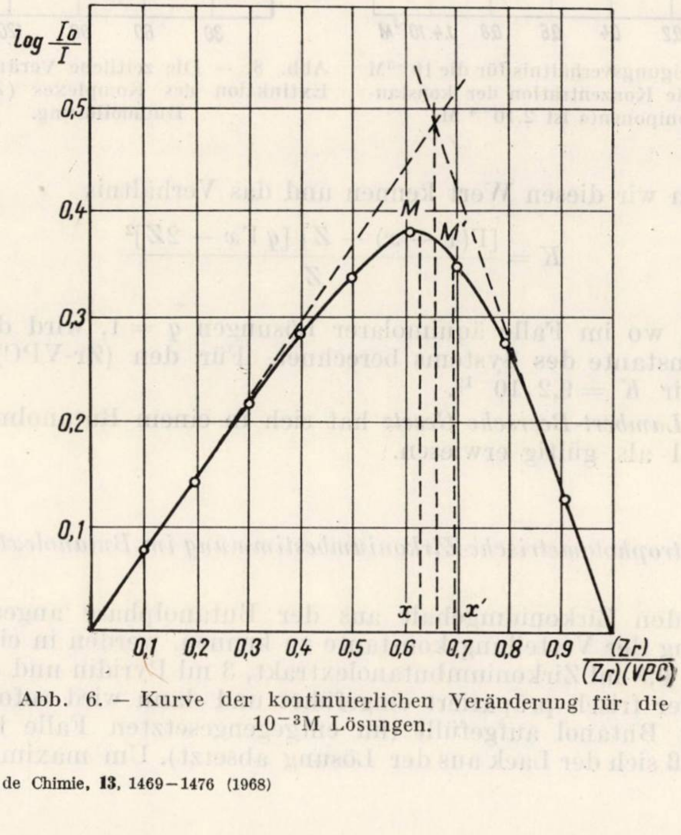


Abb. 6. — Kurve der kontinuierlichen Veränderung für die $10^{-3}$M Lösungen.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1469–1476 (1968)

Aus dem Verhältnis :

$$Z = \frac{\Gamma[(x + x')^2 - (x + x' + xx')]}{3(x + x') - 4}$$

wo

— Γ die molare Konzentration der Lösung darstellt ;

— $x$ und $x'$ die Abszissen der Punkte $M$ und $M'$ sind, die möglichst nah zu der einen und anderen Seite des Kurvenmaximums gewählt wurden, geht der $Z$-Wert der Konzentration des gebildeten Komplexes hervor.

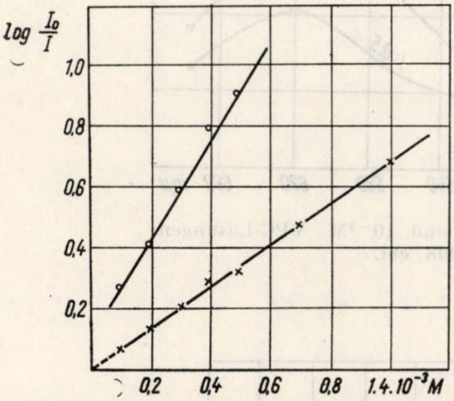


Abb. 7. — Neigungsverhältnis für die $10^{-3}$M Lösungen. Die Konzentration der konstanten Komponente ist $2.10^{-4}$ M.

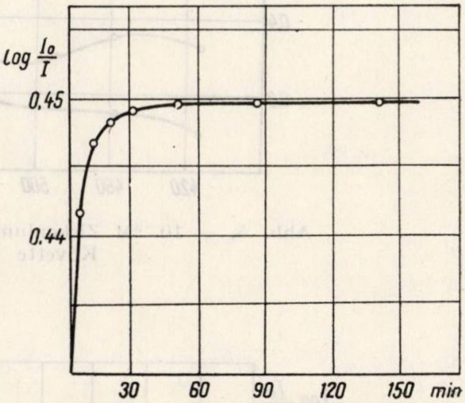


Abb. 8. — Die zeitliche Veränderung der Extinktion des Komplexes (Zr-VPC) in Butanollösung.

Indem wir diesen Wert kennen und das Verhältnis

$$K = \frac{[\Gamma(1 - x) - Z]\,[q\,\Gamma x - 2Z]^2}{Z}$$

verwenden, wo im Falle äquimolarer Lösungen $q = 1$, wird die Gleichgewichtskonstante des Systems berechnet. Für den (Zr-VPC)-Komplex erhalten wir $K = 9{,}2 . 10^{-12}$.

*Das Lambert-Beersche Gesetz* hat sich in einem Butanolmedium bis zu 4γZr/ml als gültig erwiesen.

### *Spektrophotometrische Zirkoniumbestimmung im Butanolextrakt*

Um den Zirkoniumgehalt aus der Butanolphase angesichts der Bestimmung der Verteilungskonstante zu kennen, werden in einem 25 ml Meßkolben 0,5 ml Zirkoniumbutanolextrakt, 3 ml Pyridin und sofort 1 ml VPC, immer frisch präpariert eingeführt und dann wird sofort bis zur Marke mit Butanol aufgefüllt (im entgegengesetzten Falle besteht die Gefahr, daß sich der Lack aus der Lösung absetzt). Um maximale Extinktionen und reproduzierbare Werte zu erhalten, muß die Reihenfolge der Reagenszugabe beachtet werden. Nach 30 Min. Abstehen werden die Extinktionen des Komplexes bei 570 mμ gemessen. Die Stabilität der Lösung dauert höchstens 2 Stunden.

*Anwendungen.* Die vorgeschlagene Extraktionsmethode kann bei der Trennung von Zirkonium zwecks seiner Bestimmung durch übliche gravimetrische Analysenmethoden aus Legierungen des Typs Zircalloy-2, aus Erzen oder spektrophotometrisch mit VPC aus Magnesium- oder Kupferlegierungen usw. verwendet werden.

Zu diesem Zweck wird der Butanolextrakt zunächst einmal mit einer wäßrigen Natriumtrichlorazetatlösung bei einem pH-Wert ~8 und nachher 2—4mal mit Wasser gewaschen (in Abhängigkeit von der Menge anwesender fremder Ionen).

Die Bestimmungen wurden mit Mischungen durchgeführt, die die gleiche Zusammensetzung wie die Legierungen und das Zirkoniumsilikat hatten. In den Tabellen 1 und 2 werden die Ergebnisse dieser Bestimmungen aufgezeigt.

*Tabelle 1*

**Zirkoniumbestimmung aus einigen Legierungen**

| Benennung | Zusammensetzung % | Zr *ber.* % | Zr gef. % | Abweichung % |
|---|---|---|---|---|
| Magnesiumlegierung Z5Z | 0,700 Zr | 0,700 | 0,695 | −0,71 |
| | 4,500 Zn | | 0,705 | +0,71 |
| | 94,800 Mg | | 0,700 | ±0,00 |
| | | | 0,700 | ±0,00 |
| Kupferlegierung | 0,15 Zr | 0,150 | 0,1500 | ±0,00 |
| | 99,85 Cu | | 0,1505 | +0,33 |
| | | | 0,1503 | +0,20 |
| | | | 0,1500 | ±0,00 |
| Zircalloy-2 | 98,65 Zr | 98,65 | 98,75 | +0,10 |
| | 1,20 Sn | | 98,70 | +0,05 |
| | 0,07 Fe | | 98,65 | ±0,00 |
| | 0,05 Cr | | 98,73 | +0,08 |
| | 0,03 Ni | | 98,75 | +0,10 |

*Tabelle 2*

**Zirkoniumbestimmung aus Zirkoniumsilikat**

| Benennung | Zusammensetzung % | $ZrO_2$ *ber.* % | $ZrO_2$ *gef.* % | Abweichung % |
|---|---|---|---|---|
| Zirkoniumsilikat | 66,73 $ZrO_2$ | 66,73 | 66,96 | +0,34 |
| | 32,40 $SiO_2$ | | 66,83 | +0,15 |
| | 0,56 $Al_2O_3$ | | 66,90 | +0,25 |
| | 0,10 $TiO_2$ | | 66,80 | +0,10 |
| | 0,17 $Fe_2O_3$ | | 66,83 | +0,15 |

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurde eine neue Methode zur Extraktion von Zirkonium mit n-Butanol unter Einwirkung von Trichloressigsäure und Natriumtrichlorazetat ausgearbeitet. Die prozentuelle Extraktion ist im Falle von TCA etwa 95% und im Falle von TCANa etwa 98%. Die Methode kann bei Trennung von Zirkonium zwecks seiner Bestimmung aus Legierungen und Erzen angewendet werden.

Der (Zr-VPC)-Komplex wurde in der Butanolphase untersucht. Das Kombinationsverhältnis ist 2 Zr : 1 VPC; die Bildungskonstante ist $K = 9{,}2 . 10^{-12}$. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wird bis zu 4 $\gamma$ Zr/ml bestätigt, wodurch die spektrophotometrische Zirkonium bestimmung mit VPC in Butanolmedium ermöglicht wird.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1477–1481 (1968)

# OXYDES MIXTES AU TITANE. I

## SYNTHÈSE DE QUELQUES COMPLEXES DE TITANYL-OXALATE DE COBALTAMMINES

CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, 59–65, str. Donáth

*Reçu le 23 février 1968*

**On présente les essais de synthèse de quelques complexes de titanyl-oxalate de cobalt(III)-ammines, mais seuls ceux formés à partir de l'ion titanyl-oxalique avec Co(III)-hexammine ou avec Co(III)-chloro-pentammine sont nettement définis et reproductibles. Par la pyrolyse des titanyl-oxalates de Co(III)-ammines à des températures de 800° environ, on obtient directement des titanates de cobalt, soit $2CoO.3TiO_2$ et $3CoO.4TiO_2$ respectivement, le dernier n'étant pas encore mentionné dans la littérature.**

En raison des multiples applications des oxydes métalliques mixtes ou des solutions cristallines d'oxydes métalliques, on tend à obtenir des composés de composition bien définie et reproductible, en utilisant des procédés techniques opératoires aussi simples que possible, à une température des plus basses.

Pour la synthèse des oxydes mixtes,[1] on part habituellement :

*a*) de réactions entre oxydes métalliques ou oxydes et carbonates, qui requièrent un mélange mécanique fin et une température élevée ;

*b*) de la pyrolyse des produits résultés de la coprécipitation des ions métalliques respectifs sous forme d'hydroxydes, d'oxalates ou d'autres sels organiques. Au moyen de ce procédé, on obtient un mélange très intime des composants et, par conséquent, une possibilité de réaction plus grande et, parfois, à une température plus basse que dans le premier cas (*a*) ;

*c*) de l'obtention de combinaisons complexes convenablement choisies, pour que, par la pyrolyse à une température plus basse, il résulte des oxydes mixtes d'une composition bien définie et facilement reproductible.

Parmi les différents oxydes mixtes, les oxydes de titane et de cobalt peuvent présenter des propriétés remarquables (catalyseurs, semi-conducteurs, diélectriques, pigments, colorants, etc.).

Aussi n'est-il pas dénué d'intérêt de les étudier de plus près en ce qui concerne l'obtention, les propriétés et les possibilités de les utiliser dans différents domaines pratiques.

---

[1] J. Pàris et R. Pàris, *Bull. Soc. chim. France*, 4, 1138 (1965).

On connaît des oxydes mixtes de titane et de cobalt de diverses compositions : $CoO.TiO_2$, $(CoTiO_3)$ ; $2CoO.TiO_2$, $(Co_2TiO_4)$ ; $CoTi_2O_5$ ; $Co_2Ti_3O_8$ ; $Co_3Ti_3O$, ou bien quelques-uns parmi ceux-ci dopés avec d'autres oxydes métalliques, ainsi que d'autres oxydes mixtes au titane dopés avec des oxydes de cobalt.

Ces *meta-*, *ortho-*, ou poly-titanates de cobalt ont été préparés selon les procédés (*a*) et (*b*) indiqués ci-dessus.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier avant tout la formation de quelques complexes de titane et de cobalt, par la pyrolyse desquels on peut obtenir des oxydes mixtes correspondants de composition définie. A cette fin, on est parti de l'acide titanyl-oxalique connu [2,3] et des combinaisons amminocomplexes de cobalt(III).

Les ammines complexes de cobalt employées dans cette étude sont

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3,\ [CoCl(NH_3)_5]Cl_2,\ [CoCO_3(NH_3)_4]NO_3.H_2O,\ [CoCO_3(NH_3)_4]Cl,$$

$$[Coen_3]Cl_3.3H_2O \text{ et } [Co\,(C_2O_4)en_2]Cl$$

Pour obtenir l'ion $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ on a appliqué deux variantes :

**1.** On additionne à une solution aqueuse de $TiCl_4$ d'acide oxalique en petit excès par rapport à la quantité nécessaire pour la formation de l'ion titanyl-oxalique.[4,5,6] Puis on ajoute la solution du complexe de cobalt(III) en quantité stœchiométrique par rapport à l'ion titanyl-oxalique bivalent, contenu dans la solution en quantité connue. Le mélange des deux solutions se réalise à la température habituelle ou à 70—80°.

**2.** Afin d'éviter la grande quantité d'ions $Cl^-$ ou HCl résultée de l'hydrolyse, on a procédé de la façon suivante :

Dans une solution aqueuse de $TiCl_4$ on précipite le $Ti(OH)_4$ ou le $TiO_2.xH_2O$ par hydroxyde d'ammonium. On rince bien le précipité avec de l'eau froide et on dissout l'oxydaquate de titane dans une solution d'acide oxalique,[7] qui contient $2H_2C_2O_4$ pour $1Ti(OH)_4$. A cette solution on ajoute la solution du complexe de cobalt (III) comme à 1.

## ESSAIS DE SYNTHÈSE DES COMPLEXES

I. En procédant comme il vient d'être montré sous 1 et en utilisant le complexe $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, il se forme un précipité abondant de teinte jaune, qu'on filtre légèrement et qu'on rince bien avec de l'eau froide.

L'analyse chimique indique la formation d'un complexe qui correspond au rapport de combinaison 3Ti : 2Co ; il pourrait donc s'agir d'un anion polytitanique, le complexe ayant la composition suivante

$$[Co\,(NH_3)_6]_2\,[Ti_3O_2Cl_2(C_2O_4)_6].\,5H_2O$$

La formulation

$$[Co\,(NH_3)_6]_2\,[TiO\,(C_2O_4)_2]_3.\,2HCl.\,4H_2O$$

---

[2] E. Péchard, *Compt. rend.*, **116**, 1513 (1893).

[3] A. Rosenheim et O. Schutte, *Z. anorg. Chem.*, **26**, 238 (1901).

[4] B. V Strijkov, A. V. Lapitskii, L. G. Vlasov et A. I. Tvetkov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **133**, 1347 (1960).

[5] B. V. Strijkov, A. V. Lapitskii et L. G. Vlasov, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 2009 (1960).

[6] B. V. Strijkov, A. V. Lapitskii et L. G. Vlasov, *Zhur. priklad. Khim.*, **34**, 673 (1961).

[7] P. P. Bhatnagar et T. Banerjee, *J. Sci. Ind. Res., India*, **15 B**, 715 (1956).

n'est pas justifiée parce que l'analyse chimique infirme la présence du chlore lié ionogène. Analyse chimique

*Trouvé* : Ti = 12,05 ; Cl = 6,08 ; $C_2O_4^{2-}$ = 44,00 ; Co = 9,95 ; N = 14,28 ; H = 4,00 %

*Calculé* : Ti = 12,10 ; Cl = 5,98 ; $C_2O_4^{2}$ = 44,50 ; Co = 9,93 ; N = 14,16 ; H = 3,90 %

P.M. = 1187,1.

En comparaison des titanyl-oxalates des métaux bivalents $Me^{II}[TiO(C_2O_4)_2].4H_2O$, obtenus par Strijkov et ses coll. [4,5,6], le titanyl-oxalate de cobalthexammine est un polytitanate complexe qui inclut aussi des ions chlore.

En appliquant le procédé 2, il se forme une combinaison similaire, avec les résultats analytiques suivants :

*Trouvé* : Ti = 12,02 ; Cl = 4,50 ; $C_2O_4^{2-}$ = 44,21 ; Co = 10,01 ; N = 14,20 ; H = 4,10 %

Cette fois aussi le produit obtenu contient des ions chlore, mais la quantité est un peu plus petite, donnant un rapport 3Ti : 1,5Cl au lieu de 3Ti : 2Cl, comme dans le premier cas. Les autres données analytiques sont presque identiques.

Les deux substances sont très difficilement solubles dans l'eau et se dissolvent un peu dans les acides minéraux dilués. Par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré, à environ 200°, elles se décomposent et se dissolvent complètement. L'analyse microscopique et par rayons X révèle qu'il s'agit de composés amorphes.

Le complexe perd l'eau d'hydratation et le chlore à 170°, en résultant un composé anhydre

$$[Co(NH_3)_6]_2\,[TiO(C_2O_4)_2]_3$$

Analyse chimique

*Trouvé* : Ti = 13,53 ; Co = 11,10 ; C = 14,00 ; H = 2,19 ; N = 16,21 %

*Calculé* : Ti = 13,79 ; Co = 11,31 ; C = 13,83 ; H = 3,48 ; N = 16,13 %

P.M. = 1042,1.

II. En suivant également le procédé 1, on a synthétisé le complexe avec du titane et de la chloropentammine de cobalt(III), de la manière suivante :

On ajoute à une solution d'acide titanyl-oxalique de concentration du Ti0,5 mole, une solution saturée de $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$, qui, d'après les calculs, doivent correspondre à un rapport 1Ti : 1Co. Il se forme un composé amorphe de couleur rouge comme celle de la chloropentammine de cobalt, mais la précipitation n'est pas complète et la solution reste intensément colorée.

Analyse chimique

*Trouvé* : Ti = 11,93 ; Co = 11,34 ; $C_2O_4^{2-}$ =43,80 ; Cl = 11,20 ; N = 13,25 ; H = 3,60 %

ce qui conduit à un rapport de combinaison 4Ti : 3Co.

D'après les données analytiques obtenues par des synthèses répétées, il résulte que le complexe escompté ne s'est pas formé

$$[CoCl\,(NH_3)_5]\,[TiO\,(C_2O_4)_2]$$

mais qu'il s'est formé une combinaison beaucoup plus complexe, probablement en raison de la réaction d'hydrolyse de la chloropentammine de cobalt (III)

$$[CoCl\,(NH_3)_5]^{2+} + H_2O = [Co\,(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

si bien que, dans la solution, l'ion titanyl-oxalique réagit avec des ions complexes bivalents et trivalents cobalt (III).

Compte tenu du fait que par l'hydrolyse en solution aqueuse, il se forme les ions trivalents $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, à côté des ions bivalents $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ initiaux, il est permis de supposer qu'au rapport résulté 4Ti : 3Co il se forme très probablement le complexe suivant

$$\begin{array}{l}[Co\,(NH_3)_5H_2O]_2\\ [CoCl\,(NH_3)_5]\end{array}\;[Ti\,(OH)\,Cl\,(C_2O_4)_2]_4$$

Calculées d'après cette formule (P.M. = 1609,4) résultent les valeurs suivantes

$Ti = 11,90$ ; $Co = 11,00$ ; $C_2O_4^{2-} = 43,77$ ; $Cl = 11,02$ ; $N = 13,05$ ; $H = 3,42\,\%$
qui sont vérifiées par l'analyse de la combinaison synthétisée.

III. A cause de l'hydrolyse de l'azotate ou du chlorure de carbonato-tétrammine de cobalt(III) qui, en solution aqueuse et en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide oxalique, conduit à la formation d'un mélange d'ammino-complexes cobaltiques (diaquo-, acido-, aquo-, diacido-, etc.), le précipité formé ne correspond pas à un complexe défini et n'est pas reproductible. Il résulte, par exemple, le rapport de combinaison 4Ti : 3Co ; 3Cl : $10C_2O_4^{2-}$ ou 1Ti : 1,8Co, etc.

Si à une solution de $H_2[TiO(C_2O_4)_2]$ 0,5 mole on ajoute une solution de $[Coen_3]Cl_3$ 0,5 mole, il se forme une quantité très petite de précipité fin, presque colloïdal, très difficile à filtrer et à laver. L'analyse chimique ne donne aucun résultat concret. Il en est de même dans le cas de la synthèse avec du $[Co(C_2O_4)\,(NH_3)_4]Cl$.

Des données expérimentales il résulte que par le mode de synthèse que nous avons utilisé, en partant des ions titanyl-oxaliques et des ions hexammine- ou chloropentammine de cobalt(III), il résulte sans difficulté des combinaisons complexes mixtes au rapport de combinaison 2Co : 3Ti, respectivement 3Co : 4Ti.

En vertu de ces résultats, on peut attribuer, avec une grande probabilité aux combinaisons obtenues par des synthèses répétées, les formules structurales suivantes :

Pour la synthèse avec l'hexammine de cobalt(III)

$$[Co\,(NH_3)_6]_2\,[ClTi\,(C_2O_4)_2-O-Ti\,(C_2O_4)_2-O-TiCl\,(C_2O_4)_2]\,.\,5H_2O$$

donc avec un anion polytitanique, ou encore la formule

$$[Co\,(NH_3)_6]_2\;\begin{array}{l}[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]\\ \qquad\qquad .\,3H_2O\\ [Ti\,(OH)\,Cl\,(C_2O_4)_2]_2\end{array}$$

$$\text{A } 170°\text{C :}\qquad [TiO\,(C_2O_4)_2]_3[Co\,(NH_3)_6]_2$$

Pour la synthèse avec la chloropentammine de cobalt (III) il est probable la formule suivante

$$\begin{array}{l}[Co\,(NH_3)_5\,(H_2O)]_2\\ [CoCl\,(NH_3)_5]\end{array}\quad[Ti(OH)Cl\,(C_2O_4)_2]_4$$

résultée par suite de l'hydrolyse de la chloropentammine de cobalt (III).

Le rapport de combinaison 2Co : 3Ti dans le complexe avec l'hexammine de cobalt(III) a été vérifié aussi par voie photocolorimétrique, en titrant la solution aqueuse qui contient l'acide titanyl-oxalique par une solution aqueuse d'hexammine de cobalt(III), les deux solutions étant de concentration 0,5 molaire.

De la courbe de titrage (figure 1) il résulte nettement le rapport de combinaison trouvé aussi par l'analyse chimique de la substance isolée. Ce titrage révèle aussi le fait que la réaction est presque quantitative.

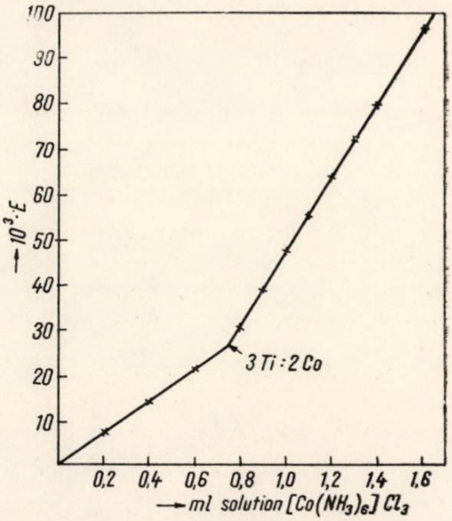
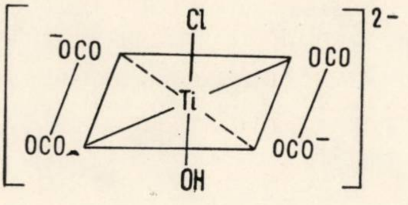


Fig. 1. — Titrage d'une solution d'acide titanyl-oxalique par une solution de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Par ailleurs, il est prouvé que, dans les solutions aqueuses qui contiennent du $TiCl_4$ et de l'acide oxalique, il se forme par hydrolyse du tétrachlorure de titane, plutôt l'ion $[Ti(OH)Cl(C_2O_4)_2]^{2-}$ que l'ion $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$. L'ion négatif complexe résulté a une structure octaédrique avec des liaisons de complexe interne, qui se stabilisent par liaison avec le cation complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ou $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, etc.

Les combinaisons complexes obtenues par nous par calcination à une température relativement basse conduisent à la formation directe des oxydes mixtes

$$2CoO \cdot 3TiO_2 \text{ et } 3CoO \cdot 4TiO_2$$



Le premier a été obtenu aussi par Joubert et Durif [8] par une voie toute différente. Ces auteurs ont préparé d'abord $(LiCo)-(LiTi_3)O_8$, ont mélangé cette substance avec du $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ et ont calciné le mélange, pendant une semaine, à 480°.

L'oxyde mixte de forme $3CoO \cdot 4TiO_2$ n'a pas été mentionné jusqu'ici dans la littérature de spécialité.

---

[8] J. C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. Franç. Minéralog. Cristallogr.*, **87**, 517 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1483–1487 (1968)

# SILBERKOMPLEXE DER O,O-DIÄTHYL-AROYLAMIDO-THIOPHOSPHORSÄUREN

J. ZSAKÓ, LUCREŢIA ALMASI und L. PASKUCZ

Aus der Chemischen Fakultät der Universität „Babeş-Bolyai", Cluj, str. Arany János, 11
und dem Chemischen Institut der Akademie, Zweigstelle Cluj, str. Donath, 59–65

*Eingegangen am 5. Februar 1968*

**Es wird über die Bildungskonstanten und Löslichkeitsprodukte der Silberkomplexe einiger Vertreter der O,O-Diäthyl-aroylamido-thiophosphorsäuren berichtet und die Gültigkeit der Hammettgleichung geprüft.**

In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten über die Bildungskonstanten von Metallkomplexen saurer thiophosphororganischer Ester, [1] wird in der vorliegenden Arbeit über die Bildungskonstanten von Silberkomplexen der O, O-Diäthyl-aroylamido-thiophosphorsäuren berichtet und die Verwendbarkeit der Hammettgleichung geprüft. Es werden die Silberkomplexe folgender Säuren in äthanolischen Lösungen untersucht:

$$(C_2H_5O)_2P(S)NH-CO-C_6H_4-R_{(p)}$$

| Verbindung | R |
|---|---|
| I | $CH_3$ |
| II | H |
| III | Cl |
| IV | $NO_2$ |

Die äthanolischen Lösungen der Natriumsalze der Verbindungen I–IV wurden potentiometrisch mit äthanolischer Silbernitratlösung titriert. Die Titrationskurven zeigen zwei Potentialsprünge, die der Bildung der Komplexverbindungen des Typs AgX und $AgX_2$ entsprechen. Dies erlaubte uns, zur Bestimmung der stufenweisen Bildungskonstanten die von uns in einer vorangehenden Arbeit [2] beschriebenen Methode zu verwenden.

Es wurde die Abnahme der Silberkonzentration $A_1 = [Ag^+]$ der zehnfach verdünnten Lösung (analytische Konzentration der Verbindungen I–IV und des Silbernitrates $C_B = 10^{-2}$M entsprechend $C_A = 10^{-3}$M) gemessen. Wir erhielten dabei $\Delta pA_1 = pA_1 - pA_1'$, wobei $pA_1 = -\lg A_1$ und $pA_1'$ dieselbe Größe ist, die erste vor der Verdünnung, die zweite nach der Verdünnung. Die $pA_1$- und $\Delta pA_1$-Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Da die gemessene Konzentrationssenkung kleiner als eine Größenordnung ist, war es möglich die beiden stufenweisen Bildungskonstanten aus diesen Angaben zu erhalten.

---

[1] J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi und A. Hantz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **359**, 220 (1968)

[2] J. Zsakó, *Rev. Roumaine Chim.*, **13** (1968) (im Druck).

*Tabelle 1*

**Werte von Bildungskonstanten $K_2$ und von $\beta_2$**

| Verbindung | $pA_1$ | $\Delta pA_1$ | $\lg K_2$ | $\Delta$ | $\lg \beta_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 13,26 | 0,66 | 3,0 ±0,5 | 0,060 | 14,4 ±0,2 |
| II | 12,97 | 0,66 | 3,0 ±0,3 | 0,060 | 14,1 ±0,1 |
| III | 12,68 | 0,66 | 3,0 ±0,4 | 0,060 | 13,8 ±0,2 |
| IV | 13,16 | 0,66 | 3,0 ±0,2 | 0,060 | 14,3 ±0,1 |
| V | 12,39 | 0,61 | 2,90±0,04 | 0,080 | 13,50±0,02 |
| VI | 12,42 | 0,60 | 2,86±0,06 | 0,095 | 13,52±0,04 |
| VII | 12,02 | 0,66 | 3,00±0,02 | 0,060 | 13,15±0,01 |
| VIII | 12,18 | 0,62 | 2,94±0,03 | 0,070 | 13,30±0,02 |

Der $K_2$-Wert wird von einem Nomogramm [3] abgelesen. Die erhaltenen $\lg K_2$-Werte, wie auch die quadratischen Fehlermittelwerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Gesamtbildungskonstante $\beta_2$ ist:

$$\lg \beta_2 = pA_1 + pC - (0{,}806 + \Delta)$$

wo $pC = -\lg C_B$. Das Korrektionsglied $\Delta$ wird aus einem Nomogramm [4] entzogen. Die $\lg \beta_2$-Werte und die quadratischen Fehlermittelwerte sind in derselben Tabelle 1 angeführt.

Die Tatsache, daß die gefundenen $\lg \beta_2$-Werte der Beziehung

$$\lg C_B \sqrt{\beta_2} > 2$$

genügen, zeigt, daß die gefundenen Werte richtig sind. Die Differenz $\lg \beta_2 - \lg K_2$ gibt den Logarithmus der ersten Bildungskonstante $K_1 = \beta_1$.

Die graphische Darstellung von $\lg K_1$ gegen die Hammettschen $\sigma$-Konstanten der Substituenten $R$, bestätigt die Gültigkeit der Hammettgleichung. Die Koeffizienten der Hammettgleichung wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den experimentellen $\lg K_1$-Werten der Verbindungen I—III erhalten. Die gefundene Gleichung ist folgende:

$$\lg K_1 = 11{,}13 - 1{,}2\,\sigma \tag{1}$$

In Tabelle 2 sind die experimentellen $\lg K_1$-Werte mit den der Gleichung (1) entsprechenden, „theoretischen" $\lg K_1$-Werten verglichen. Während die Bildungskonstanten der Silberkomplexe von I—III mit den entsprechenden Werten der Gleichung (1) gut übereinstimmen, zeigt die Bildungskonstante des Silberkomplexes von IV eine Abweichung der Größenordnung eins, von den Werten der Gleichung (1).

---

[3] *Ebd.*, Nomogramme in Abb. 4.

[4] *Ebd.*, Nomogramme in Abb. 5.

Die komplexen Anionen des Types $[AgX_2]^-$ geben mit Silberionen ein schwerlösliches Salz : $Ag[AgX_2]$. Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes wurde das Elektrodenpotential einer Silberelektrode in äthanolischen Lösungen $C_B = 10^{-2}M$ und $C_A = 8.10^{-3}M$ gemessen. Da die Stabilität der komplexen Anionen groß ist, können die Löslichkeitsprodukte leicht aus den erhaltenen Silberionenkonzentrationen $A_2$ ausgerechnet werden. Die gefundenen Silberionenkonzentrationswerte und die aus diesen ausgerechneten „experimentellen" $pL = -\lg L$-Werte sind in Tabelle 3 angegeben, wobei das Löslichkeitsprodukt : $L = [Ag^+][AgX_2^-]$ ist.

*Tabelle 2*

**Die Abhängigkeit der Bildungskonstante $K_1$ von $\sigma$**

| Verbindung | $\sigma$ | $\lg K_1$ | |
|---|---|---|---|
| | | *gef.* | *ber.* |
| I | −0,170 | 11,4 | 11,33 |
| II | 0,000 | 11,1 | 11,13 |
| III | 0.226 | 10,8 | 10,86 |
| IV | 0,78 | 11,3 | 10,19 |
| V | −0,170 | 10,60 | 10,61 |
| VI | −0,268 | 10,66 | 10,71 |
| VII | 0,232 | 10,15 | 10,16 |
| VIII | 0,062 | 10,36 | 10,35 |

*Tabelle 3*

**Löslichkeitsprodukte der Salze $AgAgX_2$**

| Verbindung | $pA_2$ | $pL$ | |
|---|---|---|---|
| | | *gef.* | theor. *ber.* |
| I | 9,17 | 11,87 | 11,84 |
| II | 8,82 | 11,52 | 11,55 |
| III | 8,50 | 11,20 | 11,17 |
| IV | 10,35 | 13,05 | 10,22 |
| V | 7,26 | 9,96 | 9,96 |
| VI | 7,35 | 10,05 | 10,10 |
| VII | 6,65 | 9,35 | 9,35 |
| VIII | 6,90 | 9,60 | 9,61 |

Um die Gültigkeit der Hammettgleichung zu prüfen, wurden die Koeffizienten durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet und für die Silberkomplexe von I—III folgende Gleichung erhalten

$$pL = 11,55 - 1,7\ \sigma \tag{2}$$

die das Berechnen der in Tabelle 3 angegebenen „theoretischen" Löslichkeitsprodukte ermöglicht. Während die Löslichkeit der Komplexverbindungen I–III befriedigend mit diesen „theoretischen" übereinstimmt, ist die der Komplexverbindung IV viel kleiner.

In einer vorhergehenden Arbeit wurden die Bildungskonstanten der Silberkomplexe von O, O-Diäthylester der Arylsulphonamido-thiophosphorsäure bestimmt und die Anwendbarkeit der Hammettgleichung bestätigt.[1] Die Bestimmungsmethode bestand aus potentiometrischer Titration äthanolischer Lösungen der O, O-Diäthylester der Arylsulphonamido-thiophosphorsäuren mit äthanolischer Silbernitratlösung. Bei den Rechnungen mußten auch die Säuredissoziationskonstanten $K_a$ der Säuren berücksichtigt werden; sie wurden in unserer früheren Arbeit in Äthanol-Wasser-Gemischen bestimmt und mit Hilfe der Ismajlow-Gleichung auf reinem Äthanol extrapoliert.[5] Die so erhaltenen Werte der Bildungskonstanten sind mit einem Fehler belastet, da extrapolierte $K_a$-Werte benützt wurden. Diese Angaben wurden mit den nach in dieser Arbeit benutzten Methode [2] erhaltenen verglichen.

Es werden also die Bildungskonstanten der Silberkomplexe folgender Vertreter der O, O-Diäthyl-arylsulphonamido-thiophosphorsäuren bestimmt:

$$(C_2H_5O)_2P(S)-NHSO_2-C_6H_4-R_{(p)}$$

| Verbindung | R |
|---|---|
| V | $CH_3$ |
| VI | $CH_3O$ |
| VII | Br |
| VIII | F |

Für diese Verbindungen gilt die Gleichung:

$$\lg K_1 = 10{,}42 - 1{,}1\,\sigma \tag{3}$$

Die nach dieser Gleichung erhaltenen Bildungskonstanten sind mit einer Größenordnung niedriger als die in der vorhergehenden Arbeit für diese Verbindungen erhaltenen.

In Tabelle 1 befinden sich die Werte von $\lg K_2$ und $\lg \beta_2$. Tabelle 2 enthält die $\lg K_1$- und $\sigma$-Werte. In Tabelle 3 sind die Löslichkeitsprodukte $L$ der Salze Ag [$AgX_2$] der Verbindungen V–VIII angegeben.

Die berechneten Koeffizienten ermöglichen die Aufstellung folgender Hammettgleichung

$$pL = 9{,}70 - 1{,}5\,\sigma \tag{4}$$

Alle diese Angaben zeigen, daß der Substitutionseffekt auf die Bildungskonstanten der Silberkomplexe, wie auf das Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Salze des Typs Ag [$AgX_2$] der Hammettgleichung genügt. Die einzige Ausnahme ist die Verbindung IV.

Der Vergleich der Gleichungen (1) und (2) mit (3) und (4) zeigt die größere Stabilität der Silberkomplexe der O, O-Diäthyl-aroylamido-thiophosphorsäuren im Verhältnis zu O, O-Diäthyl-arylsulphonamidothiophosphorsäuren. Zur gleichen Zeit ist das Löslichkeitsprodukt der Silbersalze der ersteren viel kleiner als das der letzteren.

---

[5] J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu und A. Hantz, *Zhur. obshchei Khim.*, **35**, 1866 (1965).

Unsere Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit der in unseren vorhergehenden Arbeit [2] vorgeschlagenen Methode.

## EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Verbindungen wurden nach der früher beschriebenen Methode synthetisiert.

Die Lösungen der Natriumsalze der untersuchten Verbindungen wurden durch Mischung von berechneten Mengen abs. äthanol. Lösungen der freien Säuren und Natriumhydroxid erhalten. Die abs. äthanol. Silbernitratlösung wurde in Dunkelheit und Kälte aufbewahrt.

Die Silberkonzentration wurde durch EMK-Messung der Konzentrationskette :

Ag/äthanol. Lösung NaX + $AgNO_3$/0,1 M wäßr. $KNO_3$ in Agar-Agar/$10^{-3}$ M äthanol. $AgNO_3$/Ag bestimmt.

Zur EMK-Messung wurde ein QTK-Kompensator mit einem Galvanometer von 142 Ω innerem Widerstand benutzt. Obwohl der Kompensator auch eine Meßgenauigkeit von 0,01 mV erlaubt, konnte man wegen der kleinen Leitfähigkeit der Lösungen nur eine Meßgenauigkeit von 0,5 mV und in verdünnten Lösungen nur von 1 mV erzielen. Alle Messungen wurden bei 20 ± 0,5° ausgeführt.

Als Indikatorelektroden wurden versilberte Platinelektroden verwendet. Die Versilberung wurde wie in unserer früheren Arbeit [6] ausgeführt.

---

[6] J. Zsakó und E. Petri, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 571 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **13**,1489–1496 (1968)

# GREFFAGE MÉCANOCHIMIQUE DES POLYOXYMÉTHYLÈNES. II

## COPOLYMÈRES À MONOMÈRES ACRYLIQUES

AMALIA CRUSOS, D. FELDMAN et CR. SIMIONESCU
Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie, Filiale de Jassy, 41 A,
Aleea Grigore Ghica Vodă

*Reçu le 1^er^ avril 1968*

**Les auteurs ont réalisé le greffage mécanochimique du Delrin 150 avec l'acrylonitrile et le méthacrylate de méthyle. La modification du polymère support a été prouvée par l'analyse chimique, le comportement envers les réactifs chimiques, l'analyse thermogravimétrique, la spectrométrie en IR et les études röntgénographiques. Les données cinétiques démontrent l'accroissement de la quantité du monomère acrylique fixée sur le Delrin 150 avec la durée de la mécanodestruction. On remarque que les produits greffés sont caractérisés par une thermostabilité supérieure au Delrin 150.**

## I. INTRODUCTION

Dans une note antérieure [1] nous avons présenté quelques résultats concernant la destruction mécanochimique des polyoxyméthylènes en vue de réaliser sur le polymère support certains centres de greffage des monomères vinyliques.

Nous nous occuperons par la suite de la synthèse de certains copolymères greffés des polyoxyméthylènes à partir du produit connu sous le nom commercial de Delrin 150.

La littérature fait mention de certains copolymères binaires du formaldéhyde. Ainsi Castille et Stanett [2] ont obtenu à −78° un produit à base de formaldéhyde et de styrène. Okamura et ses collaborateurs [3] ont effectué la copolymérisation du formaldéhyde avec des halogénures de carbonyle, alors que d'autres chercheurs ont utilisé comme comonomère l'oxyde de carbone [4,5]. De même, Kern [6] a synthétisé des copolymères de formaldéhyde et de trioxanne.

[1] Cr. Simionescu, D. Feldman et A. Crusos, *Bull. Soc. chim. France*, **4**, 1525 (1968).

[2] I. P. Castille et V. Stanett, *J. Polymer Sci.*, **2**, 1097 (1964).

[3] T. Natori, K. Hayashi et S. Okamura, *Nippon Hoshasen Kabunshi Keukyn Kyokai Nempo*, **4**, 209 (1962).

[4] M. Rogazzini et M. Modena, *J. Polymer Sci.*, **2**, 5203 (1964).

[5] M. Modena, M. Rogazzini et E. Gallinella, *J. Polymer Sci.*, **1**, 567 (1963).

[6] W. Kern, *Chem.-Ztg.*, **88**, 623 (1964).

Une série d'études sont consacrées à la préparation de certains copolymères avec des cétènes [7] ou bien avec des monomères mono- et divinyliques.[8,9] La plupart des recherches concernant les copolymères du formaldéhyde constituent l'objet de plusieurs brevets d'invention.[10-18]

## II. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Le greffage du Delrin 150 a été effectué par voie mécanochimique, en utilisant un moulin vibratoire du type L-S 60 (Veb-Kefama Katzhütte). La réaction a été conduite sous vide ($10^{-1}$ torr), à la température de la chambre, avec l'acrylonitrile (AN) et le méthacrylate de méthyle (MAM).

On a maintenu un rapport constant en poids monomère/polymère support (1,5 : 1) et le degré de remplissage des vases de broyage a été de 0,44.

Dans de pareilles conditions expérimentales on a étudié le développement de la réaction de greffage, en variant la durée de la mécanodestruction du polymère en présence du monomère acrylique.

Pour faciliter le processus de broyage du Delrin 150, ses granules (2—2,5 mm) ont été dissous en diméthylformamide (DMF) et reprécipités avec de l'eau, étant transformés ainsi en poudre (0,05—0,1 mm). Par l'extraction avec des solvants on a écarté les stabilisateurs du produit.

Les monomères AN (UCB) et MAM (Serva) ont été préalablement purifiés.

La preuve du greffage ressort de l'analyse chimique, de la spectroscopie en IR et de la modification de certaines propriétés physiques (solubilité, stabilité thermique).

### 1. *Greffage avec l'acrylonitrile*

On constate, d'après la figure 1, que la quantité d'AN fixée sur les chaînes du polymère support augmente en même temps que s'élève la durée du broyage. Les déterminations ont été effectuées sur des épreuves préalablement purifiées d'homopolymère par extraction avec du DMF.

---

[7] G. Natta, G. Pregaglia, G. Mazzanti, M. Binaghi et V. Zamboni, *Chimica e Industria*, **45**, 1495 (1963).

[8] W. Fukuda, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.*, **10**, 1665 (1964).

[9] N. Brown (E. I. du Pont de Nemours), Pat. amér., 3 194 790, 13 juillet 1965 ; *Chem. Abstr.*, **63**, 10 089 (1965).

[10] N. Wolf (Ethyl Corp.), Pat. franç., 1 355 103, 3 mars 1964 ; *Chem. Abstr.*, **62**, 11 939 (1965).

[11] N. Wolf (Ethyl Corp.), Pat. franç., 1372 707, 18 sept. 1964 ; *Chem. Abstr.*, **62**, 11 940 (1965).

[12] C. Lorenz (E. I. du Pont de Nemours), Pat. allemand, 1 181 417, 12 nov. 1964 ; *Chem. Abstr.*, **62**, 9262 (1965).

[13] Hiroshi Ohto, Yasusaku Kamio et Shinpei Kojima (Japan Carbide Industries Co.), Pat. aponais, 7 142, 27 mai 1963 ; *Chem. Abstr.*, **60**, 16 003 (1964).

[14] G. Natta, G. Pregaglia, G. Mazzanti, M. Binaghi, G. Pozzi, N. Oddo et V. Zamboni (« Montecatini » Societa per l'Industria Mineraria e Chimica), Pat. belge, 629 672, 1 juillet 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 16 012 (1964).

[15] M. Rogazzini et M. Modena (Sicedison Societa per Azioni), Pat. belge, 630 942, 4 novembre 1963 ; *Chem. Abstr.*, **60**, 627 (1964).

[16] (Charbonnages de France), Pat. franç., 1 302 017, 24 août 1962 ; *Chem. Abstr.*, **58**, 1 555 (1963).

[17] (E. I. du Pont de Nemours), Brit. Pat., 807 589, 21 janvier 1959 ; *Chem. Abstr.*, **55**, 2 199 (1961).

[18] (Chemical Investors S.A.), Pat. holl., 5 avril. 1965 ; *Chem. Abstr.*, **63**, 10 089 (1965).

Si après 48 heures de broyage vibratoire le copolymère greffé contient seulement 4,5 % PAN, à des durées de 144 heures, la quantité de PAN fixée augmente jusqu'à 21,9 %.

Sur le même diagramme est présentée la variation de la conversion de l'AN dans le produit greffé (courbe *2*). On remarque également un parallélisme avec l'augmentation de la teneur en PAN (courbe *1*).

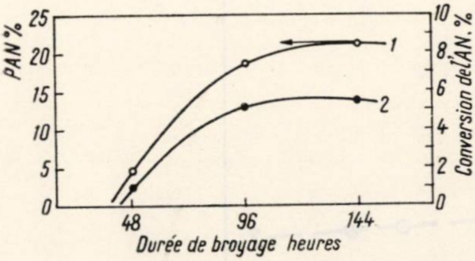


Fig. 1. — Variation de la teneur en PAN greffé à différentes durées de broyage (courbe *1*) et la conversion de l'AN dans le produit greffé (courbe *2*).

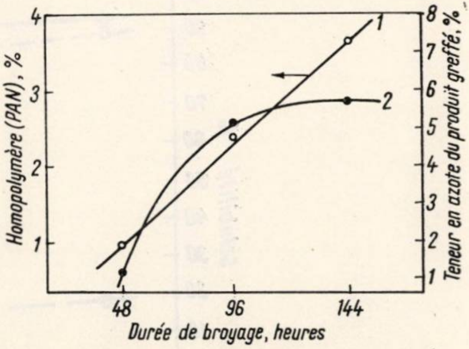


Fig. 2. — Conversion de l'AN en homopolymère (courbe *1*) et variation de la teneur en azote du produit greffé (courbe *2*) à différentes durées de broyage.

C'est toujours par la détermination de l'azote (Kjeldahl) qu'on a dosé la quantité d'homopolymère formée au cours du greffage, quantité qui augmente avec la durée de broyage fig. 2, courbe *1*).

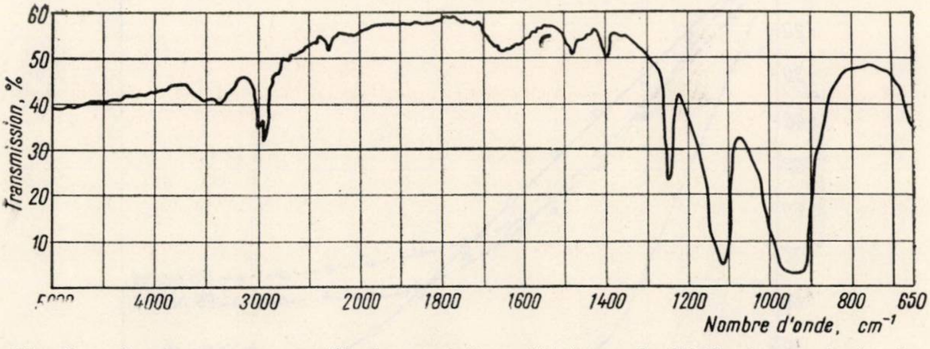


Fig. 3. — Spectrogramme en IR du produit greffé (avec de l'AN), à une durée de 96 heures.

L'obtention du copolymère greffé avec du PAN a été prouvée par spectroscopie en IR (appareil Unicam SP 200).

Le spectrogramme (fig. 3) présente, à la fréquence de 2300 $cm^{-1}$, la bande caractéristique de l'absorption du groupe $-C\equiv N$. La présence de celle-ci a été constatée dans toutes les épreuves greffées avec du PAN.

La modification mécanochimique des polyoxyméthylènes se traduit par une variation des propriétés physico-chimiques. Pour les bien connaître on a suivi le comportement comparatif des copolymères greffés envers le Delrin en ce qui concerne la solubilité en acides, bases et dérivés phénoliques.

Les déterminations ont été effectuées à la température de la chambre, alors que le polymère a été maintenu dans le solvant pendant 24 heures.

Le diagramme de la figure 4 indique que la solubilité des copolymères Delrin 150-PAN diminue en même temps que le degré de greffage s'élève aussi bien en acide sulfurique 40 % qu'en hydroxyde de sodium 40 %. La même constatation concerne le comportement du *p*-chlorophénol (avec 2 % α-pinène comme stabilisateur). Il faut ajouter que pour ce solvant la température a été de 50° et la durée de contact de 60 minutes.

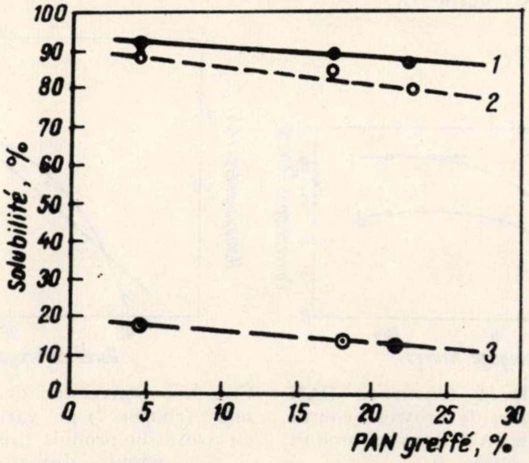


Fig. 4. — Variation de la solubilité du produit greffé avec de l'AN à différentes durées de broyage dans : $H_2SO_4$ 40 % (courbe *1*), dans HONa 40 % (courbe *2*) et dans *p*-chlorophénol (courbe *3*).

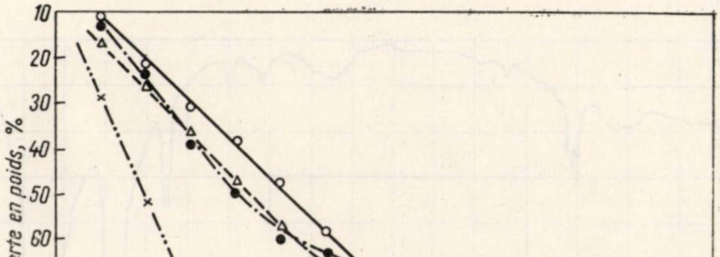


Fig. 5. — Données de l'analyse thermogravimétrique du Delrin 150 (sans stabilisateurs) et des produits greffés avec de l'AN à différentes durées de broyage.

La diminution de la solubilité des polymères greffés dans les solvants expérimentés peut être la conséquence de deux processus simultanés : la modification chimique proprement dite et la réduction des dimensions des chaînes polyoxyméthyléniques par suite de la mécanodestruction.

Dans une autre série de déterminations on a effectué l'analyse thermogravimétrique des copolymères greffés (fig. 5).

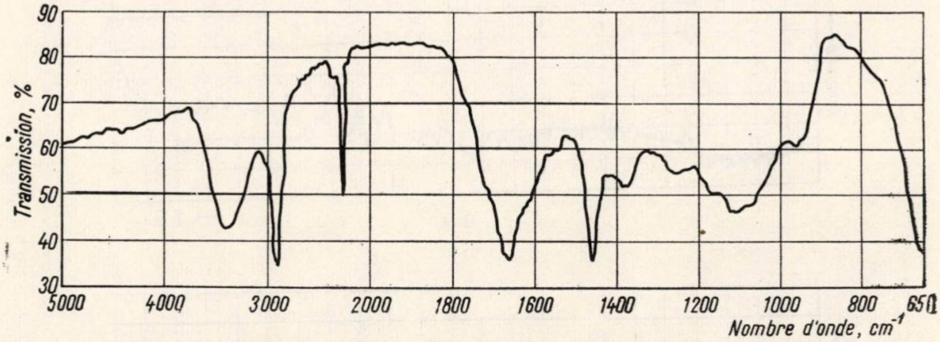


Fig. 6. — Spectrogramme en IR du PAN séparé du copolymère par la thermodestruction des chaînes polyoxyméthyléniques.

Les diagrammes montrent une thermostabilité diminuée pour les copolymères à teneur réduite en PAN (obtenus au broyage de 48 h).

On remarque, à mesure que la teneur en AN augmente dans le copolymère, un accroissement de la thermostabilité, se rapprochant de celle du produit initial et même la dépassant au-dessus de 170°.

Afin d'établir les dimensions des chaînes de PAN fixées sur le polymère support on a procédé à la thermodestruction du copolymère dans des conditions où le PAN ne subit pas des modifications (200°). La destruction a été suivie de l'étude spectrophotométrique en IR des produits qui en résultent.

Le diagramme de la figure 6 confirme que nous avons affaire au PAN qui retient probablement à ses extrémités des restes de POM non dégradés (1000—1200 $cm^{-1}$).

Les déterminations viscosimétriques effectuées sur ce produit en DMF à 25°, à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde, ont permis l'estimation de la grandeur des chaînes de PAN du copolymère. Ainsi, après une durée de broyage de 48 heures, le poids moléculaire des chaînes est de l'ordre de $2.10^3$ et même au-dessus de cette valeur.

L'étude röntgénographique du copolymère atteste que même après le greffage du POM avec du PAN le nouveau produit garde une cristallinité prononcée (fig. 7 *a*, *b*).

## 2. *Greffage avec du méthacrylate de méthyle*

Pour l'étude du greffage du MAM, on a maintenu les conditions expérimentales mentionnées auparavant. Les résultats mettent en évidence la nécessité d'une durée optimale de broyage vibratoire pour réaliser un greffage avancé avec du MAM.

Les diagrammes de la figure 8 donnent la variation de la teneur en homopolymère dans le produit qui résulte après le greffage (courbe *1*) et la conversion du monomère (MAM) dans l'homopolymère (courbe *2*). Il y a un accroissement prépondérant dans l'homopolymère pendant l'intervalle du broyage de 24—48 heures, ce qui prouve la formation, dans ces limites, d'une quantité remarquable de macroradicaux croissants de MAM.

L'analyse spectrale en IR confirme la réalisation d'un greffage maximal à des durées de broyage de 48 et 96 heures (fig. 9). La bande caractéristique pour le groupe $-COOCH_3$ (1740 $cm^{-1}$) présente les intensités les plus grandes à ces durées de mécanodestruction.

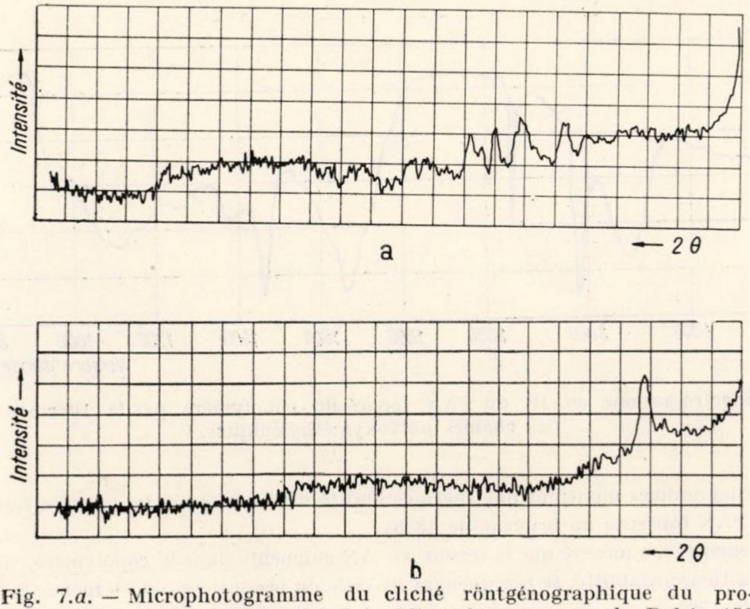


Fig. 7.*a*. — Microphotogramme du cliché röntgénographique du produit initial (Delrin 150) ; fig. 7 *b*. Microphotogramme du Delrin 150 modifié avec PAN par broyage.

Il est probable qu'à de grandes durées de broyage, l'action mécanochimique prolongée mène à des processus destructifs auxquels participent aussi, à côté des polyoxyméthylènes, les chaînes modifiées par greffage.

Les produits greffés à une durée de 48 heures se font remarquer par une solubilité un peu plus accentuée aussi bien en HONa, $H_2SO_4$, qu'en *p*-chlorophénol (fig. 10).

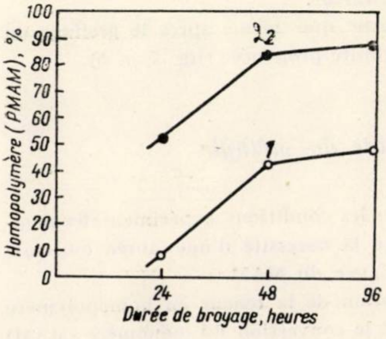


Fig. 8. — Variation de la quantité d'homopolymère (PMAM) dans le produit qui résulte après le greffage (courbe *1*) et la conversion du monomère (MAM) dans l'homopolymère à différentes durées de broyage (courbe *2*).

L'application de l'analyse thermogravimétrique aux produits greffés avec du MAM (fig. 11) montre un accroissement accentué de la thermostabilité par rapport au Delrin 150.

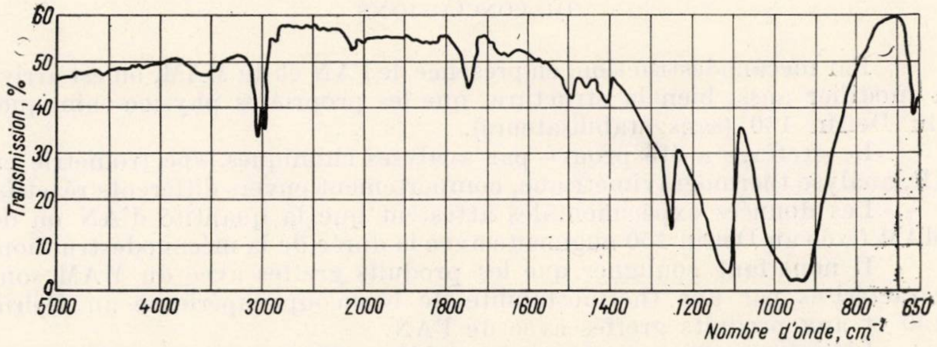
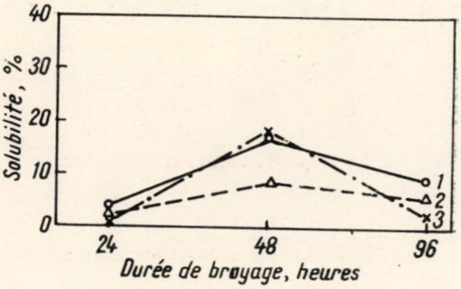


Fig. 9. — Spectrogramme en IR du produit greffé (avec du MAM) à une durée de broyage de 48 heures.

Fig. 10. — Variation de la solubilité du produit greffé avec du MAM à différentes durées de broyage : dans la solution de $H_2SO_4$ 40 % (courbe *1*), dans la solution de HONa 40 % et dans le *p*-chlorophénol (courbe *3*).



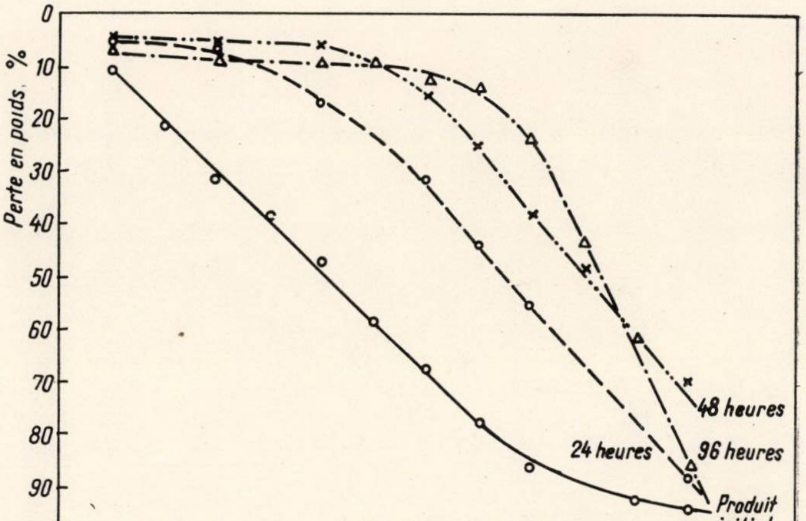


Fig. 11. — Données d'analyse thermogravimétrique du Delrin 150 (sans stabilisateurs) et du produit greffé avec du MAM à différentes durées de broyage.

## III. CONCLUSIONS

Par mécanodestruction, en présence de l'AN et du MAM, on est arrivé à modifier aussi bien la structure, que les propriétés physico-chimiques du Delrin 150 (sans stabilisateurs).

Le greffage a été prouvé par analyses chimiques, spectrométrie en IR, analyse thermogravimétrique, comportement envers différents réactifs.

Les données expérimentales attestent que la quantité d'AN ou de MAM fixée au Delrin 150 augmente avec la durée de la mécanodestruction.

Il nous faut souligner que les produits greffés avec du MAM sont caractérisés par une thermostabilité de beaucoup supérieure au Delrin 150 et aux produits greffés avec de l'AN.

L'étude röntgénographique des POM modifiés avec du PAN montre que ces copolymères gardent eux aussi une structure cristalline.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1497–1505 (1968)

# COMBINAISONS ALUMINIUM-ARYLAMIDIQUES. II
# RÉACTION DU TRIPHÉNYLALUMINIUM AVEC LES AMINES AROMATIQUES BIFONCTIONNELLES

AGLAIA CIOBANU, ILEANA VOZNIUC, M. BOSTAN, N. VOICULESCU
et I. POPESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie, Filiale de Jassy, 41 A,
Aleea Grigore Ghica Vodă

*Reçu le 14 mars 1968*

**Par la réaction du triphénylaluminium avec les diamines aromatiques comme : benzidine, 3,3'-diméthoxybenzidine, 3,3'-diméthylbenzidine, N, N'-diphénylbenzidine, *o*-, *m*- et *p*-phénylènediamine, on a obtenu des composés, dans lesquels apparaissent des liaisons Al—N par la transformation des liaisons coordinatives Al ← N. Les thermogrammes tracés pour les combinaisons avec *o*-dianisidine, *o*- et *m*-phénylènediamine présentent des changements de la pente correspondant à la perte de deux molécules, de trois molécules et respectivementd'une molécule d'éther. Les spectres en IR et de diffraction avec des rayons X indiquent la formation des composés dont la structure diffère de celles des réactants.**

La formation des composés d'addition moléculaire par l'interaction du triphénylaluminium avec des amines primaires et secondaires et la transformation des liaisons du type donneur-accepteur en liaisons covalentes Al—N avec l'élimination des molécules d'hydrocarbure ont été peu étudiées.

La réaction des diamines avec des composés organo-aluminiques a été encore moins étudiée. [1–6]

Fetter et ses collaborateurs [7] ont relaté la formation de certaines combinaisons de l'hydrure d'aluminium ou du complexe triméthylaluminium-triméthylamine avec l'hydrazine partiellement ou totalement méthylée. Les auteurs ont repris l'étude du comportement des polyamines tertiaires lors de la réaction avec le triméthylaluminium et avec

---

[1] N. Davidson et H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 316 (1942).

[2] A. W. Laubengayer, K. Wade et G. Lengnick, *Inorg. Chem.*, **1**, 632 (1962).

[3] I. Idris Jones et W. S. McDonald, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 336.

[4] P. Longi, G. Mazzanti et F. Bernardini, *Gazz. chim. Ital.*, **90**, 180 (1960).

[5] T. Mole, *Austral. J. Chem.*, **16**, 801 (1963).

[6] I. Popescu, A. Ciobanu, D. Giurgiu et M. Bostan, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1251 (1967).

[7] N. R. Fetter et B. Bartocha, *Canad. J. Chem.*, **39**, 2001 (1961).

l'adduct de celui-ci avec la triméthylamine.[8-10] Dans les systèmes étudiés et dans les conditions de travail employées, ils ont obtenu des complexes, composés d'aluminium : amine en rapport 1 : 1 ou 2 : 1, pour lesquels ils ont proposé aussi deux types de formules structurelles cyclique et linéaire, en fonction de l'amine utilisée.

En continuant nos études sur la réaction du triphényl-aluminium avec des amines aromatiques,[6] nous présenterons dans cet ouvrage quelques résultats obtenus en étendant l'étude aussi aux diamines aromatiques comme : benzidine, 3,3'-diméthoxybenzidine, 3,3'-diméthylbenzidine, N,N'-diphénylbenzidine, *o*-, *m*- et *p*-phénylènediamine.

On a choisi ces diamines en poursuivant l'influence du système de conjugaison existant dans le noyau benzénique sur la possibilité des atomes d'azote de former des liaisons coordinatives et puis covalentes avec l'atome d'aluminium.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a employé dans les synthèses des substances purifiées et séchées.

Le diphénylmercure a été recristallisé de la solution benzénique, par addition d'alcool refroidi, étant ensuite lavé à l'alcool et séché sous vide.

Les solvants utilisés, l'éther éthylique et le toluène ont été traités à reflux sur du sodium métallique, en présence de quelques cristaux de benzophénone comme indicateur d'anhydrisation et distillés sous courant d'argon juste avant l'utilisation.[11]

Pour enlever les traces d'air retenues par le solvant on a procédé d'après les indications de Eisch et King.[12]

Les bases utilisées ont été purifiées et séchées soit par recristallisation et séchage sous vide, soit par distillation.

Le triphénylaluminium a été obtenu d'après Krause et Grosse [13] du diphénylmercure et des petits granules d'aluminium activé [14,15] dans un vase Schlenk, préalablement purifié d'après la technique de Thomas[11], par vidages et remplissages successifs avec de l'argon exempt d'oxygène et d'humidité.

Les combinaisons synthétisées ont été analysées en ce qui concerne leur teneur en aluminium et en azote.

Les spectres en IR ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Unicam SP 100. Les épreuves ont été émulsionnées avec du nujol et puis introduites dans des cuvettes à parois de KBr. Les manipulations ont été effectuées dans une boîte à l'azote séché.

Les thermogrammes ont été tracés avec une balance thermogravimétrique Ugine Eyraud, en atmosphère d'azote.

---

[8] N. R. Fetter, F. E. Brinckman Jr. et D. W. Moore, *Canad. J. Chem.*, **40**, 2184 (1962).

[9] N. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckmann Jr. et D. W. Moore, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1359 (1963).

[10] N. R. Fetter et D. W. Moore, *Canad. J. Chem.*, **42**, 885 (1964).

[11] G. Thomas, *Chem. Ztg. Chemische Apparatur*, **85**, 563 (1961).

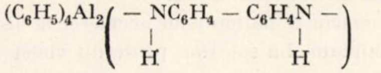
[12] J. Eisch et R. B. King, « Organometallic Syntheses », vol. 1,Transition-Metal-Compounds, Academic Press, New York, Londres, 1965, p. 21.

[13] E. Krause et P. Dittmar, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **63**, 2401 (1930).

[14] T. Mole, *Austral. J. Chem.*, **16**, 794 (1963).

[15] L. I. Zaharchin et L. I. Savina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **7**, 1222 (1964).

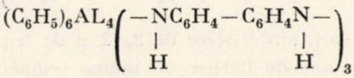
Les röentgénogrammes ont été obtenus avec l'appareil TUR-M-60, en utilisant la radiation CuK$\alpha$ et le filtre de nickel. Toutes les épreuves ont été exposées durant 8 heures à 40 KV et 13 mA. Les composés ont été étudiés d'après la méthode de Debye-Scherrer



$$(C_6H_5)_4Al_2\left(-\underset{\overset{|}{H}}{N}C_6H_4-C_6H_4\underset{\overset{|}{H}}{N}-\right). \qquad (I)$$

Par la réaction à $-60°$ de la solution éthérée du triphénylaluminium (2,42 g) avec une solution éthérée refroidie ($-40°$) de benzidine (1,72 g) précipite une combinaison blanche qui sédimente avec une solution surnageante jaune pâle. Le produit a été laissé à la température ambiante et lavé 4–5 fois à l'éther éthylique ; par séchage, sous vide, on obtient une poudre blanche avec une faible nuance sable.

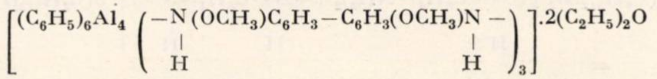
Analyse *trouvé* : N = 4,68 ; Al = 10,51 %
*calculé* : N = 5,14 ; Al = 9,92 %



$$(C_6H_5)_6AL_4\left(-\underset{\overset{|}{H}}{N}C_6H_4-C_6H_4\underset{\overset{|}{H}}{N}-\right)_3 \qquad (II)$$

On a effectué la même réaction avec les mêmes quantités de substances à la température ambiante (20°). Le précipité blanc faiblement jaunâtre a été lavé à l'éther éthylique. Après le séchage il a une couleur jaunâtre avec une teinte faiblement rose.

Analyse *trouvé* : N = 7,65 ; Al = 9,20 %
*calculé* : N = 7,30 ; Al = 9,50 %

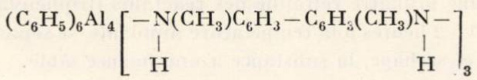


$$\left[(C_6H_5)_6Al_4\left(-\underset{\overset{|}{H}}{N}(OCH_3)C_6H_3-C_6H_3(OCH_3)\underset{\overset{|}{H}}{N}-\right)_3\right].2(C_2H_5)_2O \qquad (III)$$

A une solution éthérée contenant 2,42 g de triphénylaluminium dans les conditions décrites ci-dessus pour le composé (I) on ajoute graduellement la solution éthérée refroidie qui contient 2,21 g d'*o*-dianisidine. Tout de suite apparaît un précipité blanc jaunâtre, abondant, qui sédimente facilement. Après agglomération et après avoir été ramené à la température ambiante, le composé est lavé 4 fois à l'éther. Séché, il a une couleur blanche jaunâtre.

Analyse *trouvé* : N = 5,75 ; Al = 7,76 %
*calculé* : N = 5,81 ; Al = 7,47 %

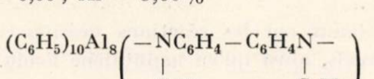
A.T.G. la perte en poids % = 10,24.
*Calculé* pour la perte de 2 moles d'éther = 10,24



$$(C_6H_5)_6Al_4\left[-\underset{\overset{|}{H}}{N}(CH_3)C_6H_3-C_6H_3(CH_3)\underset{\overset{|}{H}}{N}-\right]_3 \qquad (IV)$$

Le mode d'obtention et l'aspect sont les mêmes que ceux du composé (III), la base étant l'*o*-tolidine.

Analyse *trouvé* : N = 7,18 ; Al = 8,95 %
*calculé* : N = 6,99 ; Al = 8,99 %

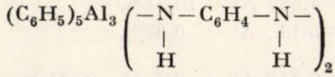


$$(C_6H_5)_{10}Al_8\left(-\underset{\overset{|}{C_6H_5}}{N}C_6H_4-C_6H_4\underset{\overset{|}{C_6H_5}}{N}-\right)_7 \qquad (V)$$

A la solution toluénique de triphénylaluminium (2,42 g) dans un ballon Schlenk on a ajouté, sous courant d'argon, en suspension, de la N, N'-diphénylbenzidine (3,15 g) dans du toluène. On a monté au ballon de réaction un réfrigérant à contre-courant, protégé, à la partie supérieure, par un tube au $CaCl_2$.

On chauffe modéremment le ballon pour accélérer la dissolution de la base et la réaction avec le triphénylaluminium. La solution passe du violet au jaune brunâtre, les cristaux de N, N'-diphénylbenzidine disparaissent et dans la solution il se forme un précipité abondant jaune pâle. Par refroidissement à —60°, le produit devient cristallin jaune pâle, et la solution surnageante brune. On lave 3 fois au toluène. Après le séchage il est jaune avec une nuance faiblement brune.

Analyse *trouvé* : N = 5,48 ; Al = 6,40 %
*calculé* : N = 5,89 ; Al = 6,46 %



$$(C_6H_5)_5Al_3\left(-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\right)_2$$

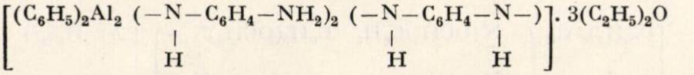
(VI)

On a traité à —60° la solution éthérée de 2,42 g de triphénylaluminium avec 1 g de *p*-phénylènediamine dissoute dans de l'éther de même température.

De la solution brune, par chauffage à la température ambiante, se sépare un précipité volumineux, qui après 2—3 heures devient cristallin, brun rougeâtre.

Après lavage et séchage, la substance obtenue est cristalline brune rougeâtre.

Analyse *trouvé* : N = 8,10 ; Al = 12,22 %
*calculé* : N = 8,25 ; Al = 11,94 %



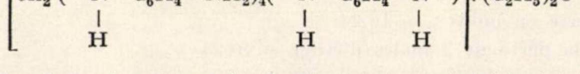
$$\left[(C_6H_5)_2Al_2\left(-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-NH_2\right)_2\left(-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\right)\right].3(C_2H_5)_2O$$

(VII)

Dans le cas de la réaction du triphénylaluminium avec la *m*-phénylènediamine on a procédé de la même manière que dans le cas du composé (VI). Séché il a l'aspect cristallin et la couleur brune rougeâtre.

Analyse *trouvé* : N = 11,16 ; Al = 7,08 %
*calculé* : N = 11,20 ; Al = 7,20 %

A.G.T. la perte en poids % = 30,00.
*Calculé* pour la perte de 3 moles d'éther = 29,60



$$\left[Al_2\left(-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-NH_2\right)_4\left(-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\right)\right].(C_2H_5)_2O$$

(VIII)

De la solution jaune brunâtre refroidie des réactants (triphénylaluminium et *o*-phénylènediamine, maintenue 1—2 heures à la température ambiante, se séparent des cristaux blancs jaunâtres. Après lavage et séchage, la substance a une nuance sable.

Analyse *trouvé* : N = 21,32 ; Al = 8,28 %
*calculé* : N = 21,11 ; Al = 8,14 %

A.T.G. la perte en poids % = 11,16.
*Calculé* pour la perte d'une mole d'éther = 11,16.

Tous les composés obtenus par les réactions décrites ci-dessus sont insolubles dans les solvants organiques habituels, ainsi qu'en naphtalène fondu. Dans les solvants polaires ils subissent la solvolyse.

Ils sont sensibles à l'air et à l'humidité, mais dans une moindre proportion que le triphénylaluminium, étant aussi photo-sensibles avec changement de couleur et de décomposition. Durant la synthèse et la conservation, les ballons de réaction ont été protégés contre l'action de la lumière et maintenus en compartiment avec de l'argon.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

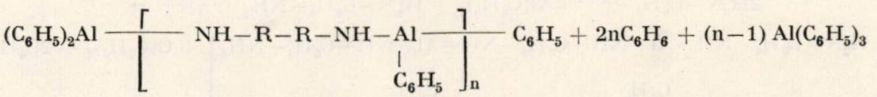
Les réactions du triphénylaluminium avec les diamines aromatiques utilisées ont lieu en solutions éthérées à l'exception de la réaction avec la N,N′-diphénylbenzidine effectuée en toluène. Dans la solution éthérée le triphénylaluminium se trouve en état d'éthérat $(C_6H_5)_3Al \leftarrow$ $\leftarrow O(C_2H_5)_2$, dont la molécule d'éther peut être substituée par d'autres molécules contenant un élément donneur d'électrons [1,16,17] au potentiel donneur supérieur.

Dans le cas des systèmes étudiés par nous, en première phase, a lieu la substitution des molécules d'éther liées coordinativement par des molécules d'amine, suivie par élimination d'hydrocarbure et institution de liaisons covalentes

$$2n(C_6H_5)_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2 + nH_2N-R-R-NH_2 \rightarrow$$
$$n(C_6H_5)_3Al \leftarrow H_2N-R-R-NH_2 \rightarrow Al\,(C_6H_5)_3 + 2n(C_2H_5)_2O \rightarrow$$
$$n(C_6H_5)_2Al - NH-R-R-NH - Al(C_6H_5)_2 + 2nC_6H_6$$

n = 1 pour le composé (I)

ou



$$(C_6H_5)_2Al \left[ NH-R-R-NH-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Al} \right]_n C_6H_5 + 2nC_6H_6 + (n-1)\,Al(C_6H_5)_3$$

n = 3 pour les composés (II), (III), IV),

n = 7 pour le composé (V) avec la mention

que dans le cas de cette combinaison on ne part pas de l'éthérat de triphénylaluminium.

Fetter, Bartocha et Brinckmann [9] ont signalé, dans le cas de la réaction, d'adduct du triméthylaluminium-triméthylamine avec N, N, N′, N′-tetraméthyléthylènediamine, la formation d'une combinaison complexe, dans laquelle à chaque groupement $-N(CH_3)_2$ est lié coordinativement une molécule de triméthylaluminium. Par conséquent,les auteurs émettent l'hypothèse que les amines tertiaires bifonctionnelles peuvent former de bis-adducts avec $(CH_3)_3Al$ si dans leurs molécules les groupes aminiques sont séparées par plus de deux atomes de carbone. La formule structurelle la plus probable, en tenant compte des données analytiques obtenues, serait celle linéaire.

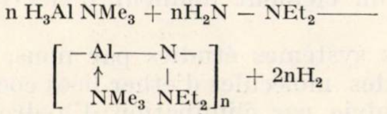
---

[16] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.*, **88**, 101 (1958).
[17] H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.*, **75**, 1090 (1963).

Le fait que la molécule de benzidine, d'après les observations faites aussi par d'autres auteurs, [18,19] ne peut pas former des cycles dans lesquels les deux atomes d'azote soient coordinés au même atome du métal, sans donner lieu à une grande tension dans la molécule et par conséquent à une grande instabilité des liaisons, plaide pour la linéarité de la molécule dans les combinaisons avec la benzidine et avec ses dérivés de substitution.

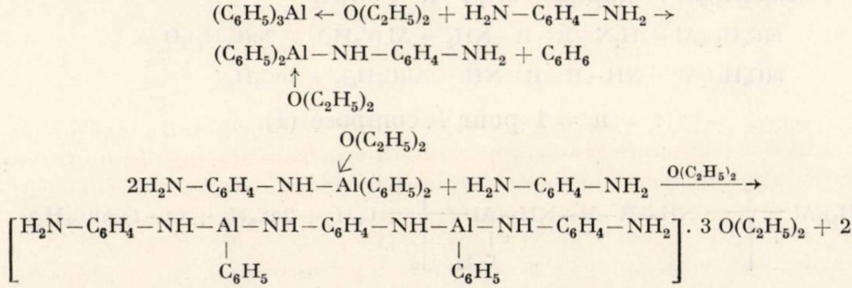
La réaction du triphénylaluminium avec *o*-, *m*- et *p*-phénylènediamine découle différemment, avec la conservation de la liaison coordinative existante.

Un schéma, dans lequel l'institution des liaisons covalentes Al—N ne suppose pas la rupture d'une liaison coordinative existante a été proposé [9] dans le cas de la réaction



$$n\,H_3Al\,NMe_3 + nH_2N - NEt_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} -Al & -N- \\ \uparrow & | \\ NMe_3 & NEt_2 \end{array}\right]_n + 2nH_2$$

Ainsi, pour la *m*-phénylènediamine, nous présumons le schéma de réaction suivant



$$(C_6H_5)_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2 + H_2N-C_6H_4-NH_2 \rightarrow$$

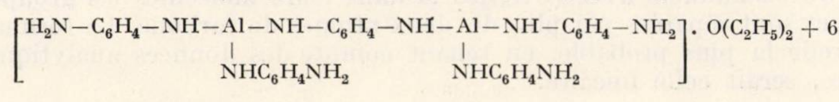
$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2Al-NH-C_6H_4-NH_2 + C_6H_6\\ \qquad\uparrow \\ \quad O(C_2H_5)_2\end{array}$$

$$2H_2N-C_6H_4-NH-\overset{\overset{O(C_2H_5)_2}{\swarrow}}{Al}(C_6H_5)_2 + H_2N-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{O(C_2H_5)_2}$$

$$\left[H_2N-C_6H_4-NH-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Al}-NH-C_6H_4-NH-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Al}-NH-C_6H_4-NH_2\right]\cdot 3\,O(C_2H_5)_2 + 2C_6H_6$$

Dans la réaction du triphénylaluminium avec la *m*-phénylènediamine il est possible que l'apparition de la liaison Al—N n'exige pas la rupture de la molécule d'éther liée coordinativement à l'atome d'aluminium. Cette combinaison réagira ultérieurement avec la phénylènediamine en rapport 2 : 1 et conduira au composé cité plus haut et à l'élimination du benzène.

La réaction du triphénylaluminium avec l'*o*-phénylènediamine conduit à un produit avec une constitution différente des autres combinaisons avec les diamines, avec la substitution des tous les radicaux phényliques liés à l'aluminium par les radicaux de la base $-NHC_6H_4NH_2$ :



$$2(C_6H_5)_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2 + 5H_2N-C_6H_4-NH_2 \rightarrow$$

$$\left[H_2N-C_6H_4-NH-\underset{\underset{NHC_6H_4NH_2}{|}}{Al}-NH-C_6H_4-NH-\underset{\underset{NHC_6H_4NH_2}{|}}{Al}-NH-C_6H_4-NH_2\right]\cdot O(C_2H_5)_2 + 6C_6H_6$$

---

[18] C. Gh. Macarovici, G. Schmidt et E. Hamburg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 51 (1964)

[19] W. Hieber et K. Ries, *Z. anorg. Chem.*, **180**, 105 (1929).

La *p*-phénylènediamine constitue une exception, car elle suit le schéma décrit plus haut pour le composé (I).

Le comportement peut être expliqué par la position *para* des deux groupements aminiques dans le noyau benzénique, ressemblante à leur position dans la benzidine et dans ses dérivés de substitution.

La fréquence des vibrations de la liaison Al—X (X = C, N, O, Cl) dans les spectres en IR est située, d'après certains auteurs, [20] dans le domaine de 700 à 600 $\text{cm}^{-1}$. Dans le cas des composés du triphénylaluminium avec la benzidine et ses derivés, on a observé l'apparition de certaines bandes d'absorption ordonnées autour de la valeur de 671 $\text{cm}^{-1}$ variant entre 664 et 704 $\text{cm}^{-1}$ (tableau 1).

*Tableau 1*

**Spectres en IR des composés étudiés**

| Composé | Spectres en IR $\text{cm}^{-1}$ |
|---|---|
| $AlPh_3$ | 663,7 m ; 671,2 i |
| $AlPh_3$ + benzidine (II) | 671,2 i |
| $AlPh_3$ + *o*-dianisidine (III) | 663,7 i ; 671,2 m |
| $AlPh_3$ + *o*-tolidine (IV) | 663,7 m ; 671,2 i |
| $AlPh_3$ + diphénylbenzidine(V) | 684,0 m ; 703,7 i |

Le spectre en IR du triphénylaluminium présente deux fréquences à 664 et à 671 $\text{cm}^{-1}$ dont la seconde est due à la vibration de la liaison C—H perpendiculairement sur le plan des atomes de carbone des noyaux benzéniques présents dans la molécules du triphénylaluminium. [21] La fréquence à 664 $\text{cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration de la liaison Al—C par analogie avec la fréquence de 668 $\text{cm}^{-1}$ existant dans le spectre de $[(C_2H_5)_3Al]_2$[22] ou celle de 658 $\text{cm}^{-1}$ existant dans le spectre de $(C_2H_5)_2Al—N(C_2H_5)_2$.[20]

Les fréquences de 664 et 671 $\text{cm}^{-1}$ se maintiennent aussi dans le cas des composés du triphénylaluminium avec la benzidine, *o*-dianisidine et *o*-tolidine, mais variant en intensité. On peut présumer que dans ce domaine a lieu aussi une superposition de la fréquence d'oscillation de la liaison Al—N à la vibration de la liaison Al—C, en conduisant à une bande large d'absorption.

Dans le cas du composé à diphénylbenzidine, on observe un déplacement de ces fréquences aux valeurs de 684 et 704 $\text{cm}^{-1}$, dû à la présence dans la molécule des deux noyaux phényliques en positions *para* et *para'*.

Les spectres en IR des bases, tracés dans les mêmes conditions, ne présentent pas les fréquences citées.

---

[20] G. Schomburg et E. G. Hoffman, *Z. Elektrochem.*, **61**, 1110 (1957).

[21] G. Herzberg « Molecular Spectra and Molecular Structure », vol. 2 D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1960, p. 365.

Mg. Avram et Gh. Mateescu « Spectroscopia in IR și aplicații în chimia organică », Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 266.

[22] E. G. Hoffman, *Z. Elektrochem.*, **64**, 616 (1960).

Dans l'intervalle de 94 à 140° le thermogramme du composé (III) indique une perte en poids correspondant à deux molécules d'éther. Entre 140–290° a lieu la perte de six molécules de benzène (32,40%) avec la réorganisation concomitante de la molécule. Après 290° le produit se décompose (fig. 1).

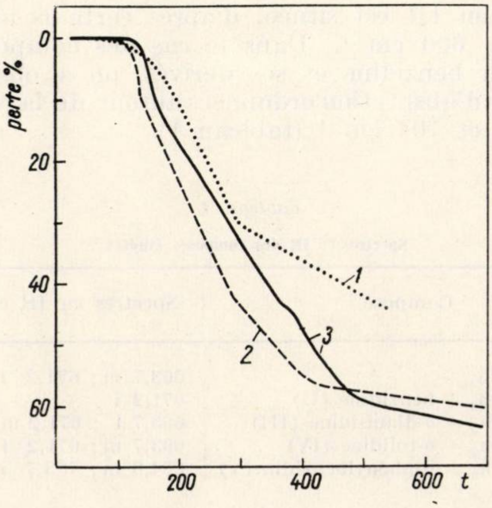


Fig. 1. — *1*, Thermogramme du composé $AlPh_3 + m$-phénylènediamine (VII) ; *2*, thermogramme du composé $AlPh_3 + o$-dianisidine (III) ; *3*, thermogramme du composé $AlPh_3 + o$-phénylène diamine (VIII).

La combinaison (VIII) perd, entre 114–164°, 11,16% ce qui correspond à une molécule d'éther, entre 164–374° 32,60%, pourcentage qui représente deux molécules d'*o*-phénylènediamine. Au-dessus de cette température a lieu la décomposition de la substance.

Dans le cas du produit avec la *m*-phénylènediamine la perte de 30%, dans l'intervalle de 101 à 295° représente trois molécules d'éther. La perte en poids continue aussi aux températures supérieurs à 295° avec la décomposition de la molécule.

Les résultats des mesures des images de diffraction pour les composés du triphénylaluminium avec l'*o*-dianisidine et l'*o*-phénylènediamine en comparaison de celles des bases libres sont inscrites dans les tableaux 2, respectivement 3.

Les données des images de diffraction du triphénylaluminium ne sont pas mentionnées parce que le röntgénogramme de ce composé n'indique pas le spectre d'un composé cristallin caractéristique mais d'un composé amorphe.

Les mesures ont été faites pour les lignes comprises entre les angles θ 7–13°, parce que dans cet intervalle se situent les spectres de diffraction caractéristiques des composés étudiés.

*Tableau 2*

**Spectres de diffraction des rayons X pour le composé $AlPh_3$ + *o*-dianisidine et pour l'*o*-dianisidine**

| N° de la ligne | Composé | | N° de la ligne | Base | |
|---|---|---|---|---|---|
| | d Å | $I/I_1$ | | d Å | $I/I_1$ |
| 1 | 6,32 | 90 | 1 | 5,60 | 100 |
| 2 | 5,21 | 100 | 2 | 4,95 | 10 |
| 3 | 4,33 | 60 | 3 | 4,35 | 30 |
| 4 | 3,53 | 50 | 4 | 3,94 | 10 |
| | | | 5 | 3,64 | 5 |
| | | | 6 | 3,47 | 80 |

*Tableau 3*

**Spectres de diffraction des rayons X pour le composé $AlPh_3$ + *o*-phénylènediamine et pour l'*o*-phénylènediamine**

| N° de la ligne | Composé | | N° de la ligne | Base* | |
|---|---|---|---|---|---|
| | d Å | $I/I_1$ | | d Å | $I/I_1$ |
| 1 | 5,94 | 5 | 1 | 5,36 | 5 |
| 2 | 5,09 | 5 | 2 | 5,05 | 100 |
| 3 | 4,61 | 100 | 3 | 4,81 | 5 |
| 4 | 4,03 | 10 | 4 | 4,53 | 100 |
| 5 | 3,80 | 20 | 5 | 4,21 | 10 |
| 6 | 3,53 | 20 | 6 | 3,80 | 60 |
| 7 | 3,34 | 20 | 7 | 3,49 | 5 |

*Les données ont été extraites de la littérature. [23]

En comparant les images de diffraction des composés à celles des bases libres on peut observer une modification essentielle dans la structure des produits par rapport à celle des bases, ce qui confirme l'apparition de certaines nouvelles combinaisons cristallines.

---

[23] Index to the X-Ray powder data file American Society for Testing Materials Philadelphie, 1960.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1507–1510 (1968)

# HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. X.[1] CHELATE COMPOUNDS OF (*p*-ANISYL)-PHENYL-BORINIC ACID WITH 1,3-DIKETONES

IOANA BALLY, ELISABETA CIORNEI and A. T. BALABAN

**Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest**

*Received April 27, 1968*

The synthesis of (*p*-anisyl)-phenyl-borinic acid and its β-aminoethyl ester II is described. Chelate compounds V were prepared from this ester II and 1,3-diketones. The infrared and ultraviolet absorption spectra of these chelates V are discussed. Treatment of the dibenzoylmethane chelate V, R′ = R‴ = Ph, R″ = H with perchloric acid afforded *bis*-dibenzoylmethanatoboronium perchlorate.

The first non-symmetric diarylborinic acids were obtained by Letsinger [2] and Torssell.[3] Until now, (*p*-anisyl)-phenyl-borinic acid has not been reported. The reaction of such an acid with 1,3-diketones would afford a chelate compound (I) which should be resolvable into enantiomers. So far, chelates (I) with $R_1 = R_2 = $ Alk were prepared from 1,3-diketones and trialkylboranes,[4,5] and with $R_1 = R_2 = $ Ph from diphenylborinic esters and 1,3-diketones. [6–9]

Both possible approaches to the synthesis of (*p*-anisyl)-phenyl-borinic acid were investigated, i.e. the reaction of phenylmagnesium bromide with di-*n*-butyl *p*-methoxybenzeneboronate [10] and the reaction of *p*-anisylmagnesium bromide with di-*n*-butyl benzeneboronate.[11] The latter approach is more convenient than the former when the starting materials are bromobenzene, *p*-bromoanisole[12] and *n*-butyl borate.[13]

---

[1] Part IX, I. Bally, A. Arsene, A. T. Balaban and G. V. Boyd, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1391 (1968).

[2] R. L. Letsinger, I. H. Skoog and N. Remes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4047 (1954)

[3] K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 239, 242 (1955).

[4] B. M. Mihailov and I. N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk Otdel. Khim. Nauk*, **1960**, 1883.

[5] M. F. Hawthorne and M. Reintjes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5016 (1964); *J. Org. Chem.*, **30**, 3851 (1965).

[6] I. Bally, A. Arsene, M. Băcescu-Roman and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3929.

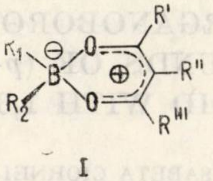
[7] I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaș and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1409 (1966).

[8] I. Bally, A. Arsene, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romaș and A. T. Balaban, *Ibid.*, **13**, 1225 (1968).

[9] F. Umland and C. Schleyerbach, *Angew. Chem.*, **77**, 169, 426 (1965).

[10] M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, **23**, 1579 (1958).

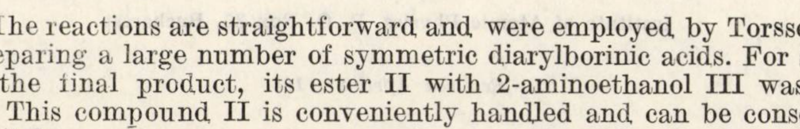
[11] P. B. Brindley, W. Gerrard and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2956.



I

The reactions are straightforward and were employed by Torssell[3,14] for preparing a large number of symmetric diarylborinic acids. For stabilizing the final product, its ester II with 2-aminoethanol III was prepared. This compound II is conveniently handled and can be conserved indefinitely.

The reaction of II with 1,3-diketones IV affording chelates V (i.e. I, $R_1$ = Ph, $R_2$ = An)* was effected by longer heating in ethanol. The reaction is reversible as shown by the back-formation of II on refluxing Vd, R′ = R‴ = Ph, R″ = H with III. The melting points and analyses of Va—f are presented in table 1.



II IV V III

Chelates V, 2-(*p*-anisyl)-2-phenyl-1,3,2-dioxaborines, are stable coloured compounds similar to those prepared from diphenylborinic acid.[6] Their ultraviolet absorption spectra (table 2) show that in com-

*Table 1*

**Elementary analyses of chelates V**

| | R′ | R″ | R‴ | Formula | M.p. °C | C, % | | H, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Calc. | Found | Calc. | Found |
| a. | Me | H | Me | $C_{18}H_{19}BO_3$ | 130[a] | 73.50 | 73.10 | 6.51 | 6.98 |
| b. | Me | Ph | Me | $C_{24}H_{23}BO_3$ | 116[b] | 77.85 | 77.85 | 6.26 | 6.26 |
| c. | Me | H | An | $C_{24}H_{23}BO_4$ | 142[a] | 74.63 | 74.02 | 6.00 | 6.51 |
| d. | Ph | H | Ph | $C_{28}H_{23}BO_3$ | 193[c] | 80.40 | 80.10 | 5.54 | 5.99 |
| e. | Ph | H | An | $C_{29}H_{25}BO_4$ | 169[a] | 77.69 | 77.49 | 5.62 | 5.62 |
| f. | An | H | An | $C_{30}H_{27}BO_5$ | 241[c] | 75.32 | 75.05 | 5.69 | 6.10 |

[a] From benzene
[b] From benzene – petroleum ether
[c] From ethanol

---

* An denotes *p*-anisyl

[12] K. H. Slatta and H. Heller, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 3043 (1930).

[13] J. R. Johnson and S. W. Tompkins, *Org. Synth. Coll.*, **2**, 106 (1943).

[14] K. Torssell, *Acta. Chem. Scand.*, **8**, 1229, 1779 (1954); *Arkiv Kemi*, **10**, 497 (1957).

parison with the corresponding chelates prepared from diphenylborinic acid and the same 1,3−diketones,[6] slight (1−4 nm) bathochromic effects are detected on replacing one boron-bonded phenyl group by *p*-anisyl.

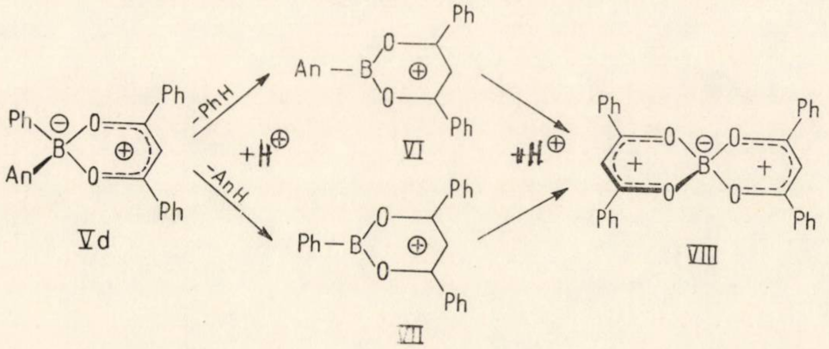
*Table 2*

**Ultraviolet absorption maxima (nm) of chelates V in 1,2-dichloroethane**

| Comp. V | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a | 324 | 5.500 | 317 | 5.600 | 282s | 3.300 | 275 | 3.300 |
| b | 331 | 4.600 | — | — | 285s | — | 265 | 4.200 |
| c | 366 | 22.000 | 316 | 13.100 | 285s | 6.000 | 278s | 5.100 |
| d | 393 | 12.700 | 308 | 12.400 | 282 | 12.200 | 253 | — |
| e | 400 | 19.500 | 332 | 8.800 | 284 | 9.000 | — | — |
| f | 423s | 21.800 | 405 | 23.200 | 318 | 9.800 | — | — |

In the infrared spectrum of the chelates Va and Vb with acetylacetone and 2-phenylacetylacetone, the C−H stretching bands are quite distinct, both in the saturated (2800−3000 $cm^{-1}$) and unsaturated range (3000−3150 $cm^{-1}$).

Treatment of Vd with anhydrous perchloric acid in methylene dichloride afforded finally *bis*-dibenzoylmethanatoboronium perchlorate VIII. The intermediates VI or VII could not be isolated pure.



## EXPERIMENTAL

*Preparation of* β*-amino-ethyl* (p*-anisyl*)*-phenyl-borinate* (*II*). *p*-Anisylmagnesium bromide was prepared from 3 g magnesium turnings and 23.1 g *p*-bromoanisole [10] in 250 ml anhydrous ether under nitrogen. Then 28.1 g di-*n*-butyl benzenboronate [11] in 50 ml anhydrous ether and 50 ml anhydrous benzene were added dropwise at −70° with stirring during one hour. After two-hour stirring at −70°, the mixture was left overnight. It was hydrolysed by pouring it in small portions into a cold (ice-salt) solution of 8 ml sulphuric acid in 67 ml water. The etheral layer was separated, the solvent was evaporated and the residue was heated for one hour at reflux temperature in 100 ml ethanol with 6 ml 2-aminoethanol. About half of the solvent was distilled off and the solution was chilled. The crude product II crystallized and was filtered off, m.p. 140°. Recrystallized from ethanol or benzene, II has m.p. 158°—159°, colourless crystals (Found : C, 69.84 ; H, 7.02 ; N, 5.73 ; $C_{15}H_{18}BNO_2$ requires C, 70.61 ; H, 7.11 ; N, 5.49 %). Strong infrared bands in KBr pellet : ν NH 3310 and 3217 ; CH(OMe) 2833 ; νPh 1608 and 1515 ; and in the range 900—1300 : 946, 1033, 1070, 1158, 1183, 1214, 1250 and 1288 $cm^{-1}$.

*Preparation of 2-*(p*-anisyl)-2-phenyl-1,3,2-dioxaborines* (*chelates V*). Equimolar amounts of 1,3-diketone IV and of II were refluxed in ethanol — benzene for 10—12 hrs, then the solvents were distilled off leaving a concentrated solution which on cooling afforded chelates V (table 1).

*Back-formation of II from Vd, $R' = R''' = Ph$, $R'' = H$ and ethanolamine.* The chelate Vd, prepared from dibenzoylmethane and II, was refluxed for 5 hrs with an equimolar amount of 2-amino-ethanol in benzene. On adding petroleum ether and recrystallizing the collected precipitate twice from benzene-petroleum ether, compund II was identified by m.p. 157° and infrared spectrum.

*Reaction of Vd with anhydrous perchloric acid.* In dichloromethane, as described previously,[15] after longer standing at room temperature, a perchlorate was obtained. It was id entified as VIII by the characteristic infrared bands in the 700—800 $cm^{-1}$ range allowing to differentiate between VI—VIII.

---

[15] A. T. Balaban, E. Barabaş and A. Arsene, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2721 ; A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabaş, M. Paraschiv and E. Romaş, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3917.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1511–1517 (1968)

# ACRIDINE-N-OXIDES. III*

ILEANA GOIA, H. H. MANTSCH and MARIA IONESCU

Institute of Chemistry, Cluj, str. Donath, 59–65

*Received March 25, 1968*

9-Mercaptoacridine-N-oxide has been prepared from 9-chloroacridine and some of its reactions have been investigated. The mercapto-N-oxide : thione-N-hydroxy equilibrium is discussed and IR and NMR data indicate that there are comparable amounts of both tautomers **Ia** and **Ib**, but the mercapto-N-oxide form **Ia** is more reactive. The behaviour of 9-methylthioacridine towards various oxidants is considered too.

In an earlier publication we have dealt with a potentially tautomeric compound, 9-hydroxyacridine-N-oxide and some of its derivatives.[1] In order to obtain more information in connection with the prototropic tautomerism of this heterocyclic system we decided to look also at the sulphur analogue, particularly since compounds of appropriate structures, besides their theoretical importance are of biological interest too; similar structures comprising both a mercapto and amine-oxide group like 2-mercaptopyridine-N-oxide are particularly potent antibacterial agents.[2]

## 1. PREPARATION AND PROPERTIES OF 9-MERCAPTOACRIDINE-N-OXIDE

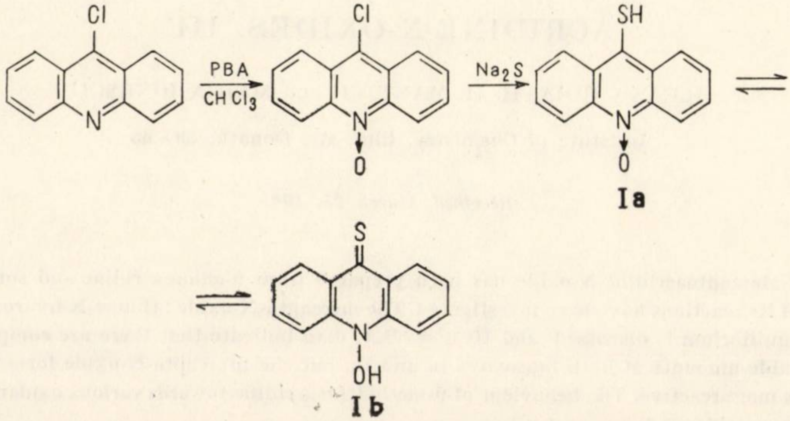
The main difficulty in preparing the sulphur analogue of the 9-hydroxyacridine-N-oxide consists in the easy oxidation of the sulphur residue. It is pointed out that a practicable way to synthetize this compound would consider the introduction of the sulphur only after the amine-oxide group, which claims an oxidation process has been already established. Taking into account this observation we started with 9-chloroacridine which was oxidized by perbenzoic acid to 9-chloroacridine-N-oxide and then by reacting it with sodium or ammonium sulphide in ethanol at reflux, the chlorine was replaced by a mercapto group to yield the corresponding sodium respectively ammonium salt which on acidulation gave the tautomeric 9-mercaptoacridine-N-oxide (I) with a quite good overall yield.

---

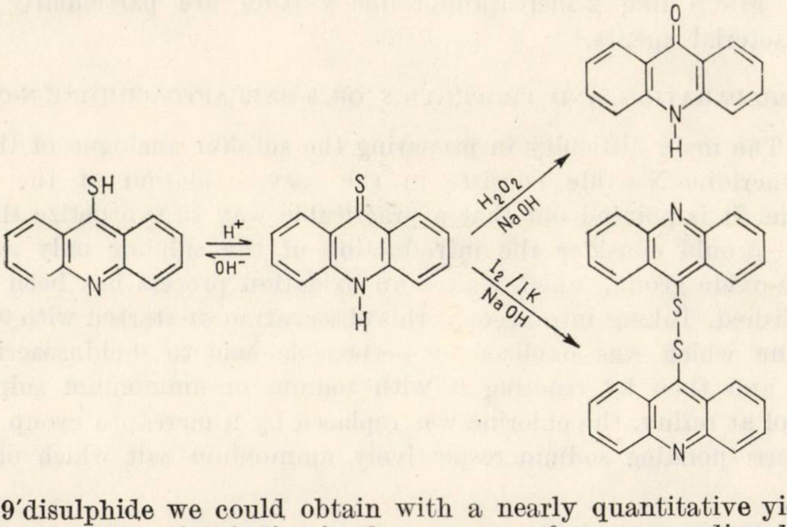
*) For note II see.[6]

[1] M. Ionescu, H. Mantsch and I. Goia, *Chem. Ber.*, **96**, 1726 (1963).

[2] E. Shaw, J. Bernstein, K. Losee and W. A. Lott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4362 (1950).



All the other attempts by direct oxidation of corresponding substituted sulphur containing acridines failed, as the sulphur was more rapidly subjected to oxidation than was the tertiary amine-nitrogen. That is why 9-mercaptoacridine (commonly called "thioacridone") did not yield any 9-mercaptoacridine-N-oxide on oxidation with hydrogen peroxide in alkaline or in acidic solutions, but only acridone. Neither was perbenzoic acid, the classical oxidant for heterocyclic amines, successfully giving only a mixture of acridone and diacridyl-9.9′-disulphide, where the latter is an intermediate oxidation product.

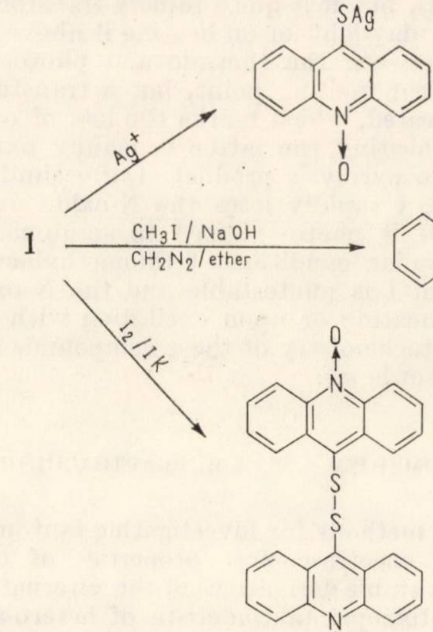


This 9.9′disulphide we could obtain with a nearly quantitative yield by another oxidation using iodine in the presence of aqueous sodium hydroxide. As far as we know, this disulphide was not yet described; it is a dark yellow basic solid, readily soluble and has a considerably lower melting point than the rather polar thioacridone.

It is noteworthy to mention here that the oxidation of thioacridone by hydrogen peroxide in alkaline alcohol is quite rapid and quantitative, which might be of practical value for preparing acridone from acridine *via* thioacridone, as the latter one is obtained easily from acridine and sulphur.

During the rapid oxidation of 9-thiomethylacridine by means of perbenzoic acid a small amount of 9-thiomethylacridine-sulphoxide was isolated, which showed the competition between sulphur and nitrogen towards oxygen and proved that the former reacts preferentially.

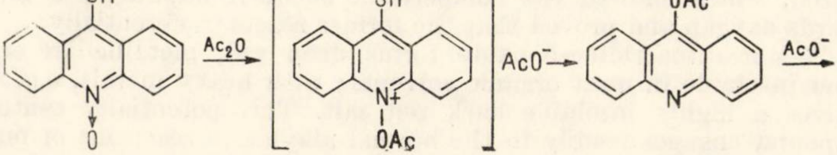
9-Mercaptoacridine-N-oxide forms deep red, metallic-like crystals rather insoluble in most organic solvents; with heavy metals, e.g. silver, it gives a highly insoluble dark red salt. This potentially tautomeric compound engages readily in the normal alkylation reactions of mercaptanes to sulphides, and on methylation by methyliodide, or by dimethylsulphate in alkaline methanol the 9-thiomethylacridine-N-oxide (**II**) results almost quantitatively. Yet even on methylation by diazomethane in neutral media only **II** is formed, but no N-methoxyacridane-9-thione, although **I** is expected to exist as a tautomeric mixture of **Ia** and **Ib**. This certainly does not mean necessarily the preponderence of the mercapto-N-oxide form **Ia**, but may well reflect a preferential S- against O-alkylation, i.e. in the "ambifunctional" nucleophilic system which results in alkali, the S-anion would be more reactive*). However, with diazomethane a small amount of a desulphuration product was isolated too, which proved to be N-methoxyacridan-9-one and could be the oxidation product of the corresponding thione, resulted intermediarly.



---

*) The relation between reactivity and structure of "ambifunctional" systems has been extensively discussed by R. GOMPPER, *Angew. Chem.*, **76**, 412 (1964).

Although **I** is easily alkylated at the sulphur it could not be acetylated under usual conditions ; by acetic anhydride it is rapidly converted into acridone *via* the N-acetoxy salt, similarly to the rearrangement reaction of acridine-N-oxide [3] including also the elimination of the mercapto group.



9-Mercaptoacridine-N-oxide, similarly to 9-mercaptoacridine is oxidized by iodine in alcoholic hydroxide solution to yield di-(acridyl-N-oxide)-9.9′-disulphide.

In the crystalline state, 9-mercaptoacridine-N-oxide can be handled without special precautions, but it is quite rapidly transformed in diluted solutions even by diffuse daylight or on heating it above 140° ; actually there is a resemblance between the thermic and photochemical behaviour of **I**. It shows no clear melting point, but a transformation point at about 147° if rapidly heated, which marks the loss of oxygen to yield thioacridone. On further heating, the latter is mainly oxidized to acridone, the final unalterable pyrolysis product. Quite similarly on irradiation in diluted alcohol, **I** rapidly loses the N-oxide oxygen and the resulted thioacridone itself is photo-oxidized to acridone. It should be mentioned that under similar conditions 9-thiomethylacridine-N-oxide, the methylation-product of **I** is photostable and the N-oxide oxygen is not eliminated either on heating or upon excitation with UV radiation. (Investigations on the photochemistry of these compounds are in progress and shall be discussed elsewhere).

## 2. PROTOTROPIC TAUTOMERISM OF 9-MERCAPTOACRIDINE-N-OXIDE

The most important methods for investigating tautomeric equilibria involve a comparison of spectroscopical properties of the potentially tautomeric compound with stable derivatives of the alternative structures. A general account of prototropic tautomerism of hetero-aromatic compounds is to be found in the excellent review of Katritzky and Lagowski.[4]

---

[3] S. Oae, S. Kozuka, Y. Sakaguchi and K. Hiramatsu, *Tetrahedron*, **22**, 3143 (1966).

[4] A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **1**, 339 (1963).

In the following the electronic-, infrared- and nuclear magnetic spectra of the tautomeric 9-mercapto-acridine-N-oxide are discussed comparatively with those of various fixed structures.

*Electronic spectra.* The spectrum of **I** with the longest wavelength band at 498 nm in neutral alcohol is only slightly modified in an alkaline solution (495 nm) during the formation of the sodium salt at the sulphur. However with thioacridone, the corresponding non-N-oxide which in neutral alcohol exists mainly in the "thione" form (480 nm), the salt formation in alkaline medium results in a considerable blue shift of this band (427 nm), which accompanies the change of the "thione" into the "mercapto"-structure. Likewise, the lack of such a shift in the UV-spectrum of **I** would suggest the N-oxide structure for this in neutral alcohol.

*Infrared spectra.* In the solid state, the IR-spectrum of **I** exhibits the characteristic features both of thioacridones [5] and of acridine-N-oxides,[6] i.e. the stretching bands of the most outstanding functional groups, the $\nu N \rightarrow O$ are found at 1316 $cm^{-1}$ and the $\nu C = S$ at 1238 $cm^{-1}$, along with the strongly hydrogen bonded OH-stretch at 2680 $cm^{-1}$. It may be then concluded that in the crystalline compound there are comparable amounts of both the mercapto-N-oxide (**Ia**) and the thione-N-hydroxy tautomer (**Ib**). If compared with 9-mercaptoacridine, the corresponding non-N-oxide which exhibits typical thione structure in the solid state as well as in chloroform solution the 9-mercaptoacridine-N-oxide shows the thione structure **Ib** in a quite strong competition with the mercapto form **Ia**.

*Proton resonance spectra.* This remarkable method of investigation for tautomeric equilibria has to meet two difficulties: the high insolubility of many acridine derivatives and the rather complicated fine structure of these spectra. However the first problem can be tackled partially by using $d_6$-dimethylsulphoxide as solvent; on the other hand the spectra of 9-substituted acridines, and even better those of the corresponding N-oxides can be treated as an ABCX four spin system as the proton nearer to the hetero-atom has a different chemical shift.[7] Thus even without a complete analysis, valuable conclusions may be drawn by considering this low field proton only. The X-proton gives a doublet in the first order splitting diagram spaced by 8—9 cps (*o*-proton splitting) and the center of this "doublet" with the highest δ-value is usually well distinguished in most spectra.

For two fixed reference structures i.e. for acridine-N-oxide and for thioacridone the "center" of this lowest signal lies at 8.84 ppm and 9.02 ppm, respectively, whereas for **I** the tautomeric compund under investigation, it is found at 8.88 ppm. Now, with most tautomeric heterocyclic compounds the exchange rate is not sufficiently slow to show the distinct proton resonance spectrum for each form. Therefore the fast proton exchange yields an average NMR spectrum and the danger in applying NMR spectroscopy to tautomeric systems without using reference compounds has been already pointed out; it was shown that

---

[5] H. H. Mantsch, I. Goia and M. Ionescu, "Omagiu R. Ripan", Ed. Acad. Buc., 1966, p. 353; *Chem. Abstr.*, **67**, 73010 (1967).

[6] M. Ionescu, I. Goia and H. Mantsch, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 243 (1966).

[7] H. H. Mantsch, W. Seiffert and V. Zanker, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1137 (1967)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYV
DOKUMENTÁCIÓS KÖ
1883

with various tautomeric compounds the fast proton exchange can render two or more protons equivalent.[8] As the spectrum of 9-mercaptoacridine-N-oxide shows the lowest field resonance signal between the values for the two mentioned reference compounds, however closer to that of the N-oxide, a qualitative estimation would indicate that in $d_6$-dimethylsulphoxide about 78% exists as such (**Ia**) and about 12% as the other tautomer, i.e. as **Ib**.

The conclusions drawn here from IR and NMR spectra are consistent with results obtained recently from basicity measurements, which indicate that in an aqueous buffer solution the mercapto form exists in equilibrium with a comparable amount of the thione form.[9]

However, chemically the mercapto form **Ia** reacts more readily and the derivatives obtained during various reactions are all based on the mercapto-N-oxide structure. Actually, it becomes the more important structure as both hetero-atoms involved in this prototropic equilibrium are properly attached to the six membered ring system which is also stabilized by two annelated benzene rings.

The cyclic nitrogen is not directly involved in this tautomerism as it is in the corresponding non-N-oxides, where the thione form dominates.

## 3. EXPERIMENTAL

*Electronic spectra* for methanol solutions are recorded with a Beckmann DK-2A machine, *infrared spectra* in KBr pellets with a Zeiss (Jena) UR-10 sepectrophotometer and *proton resonance spectra* in deutero-chloroform or $d_6$-dimethylsulphoxide with the Varian A-60 instrument using tetramethylsilane as internal standard. Melting points are uncorrected.

*9-Mercaptoacridine-N-oxide.* (I)

2 g 9-chloroacridine-N-oxide (freshly prepared from 9-chloroacridine and perbenzoic acid[6]) are dissolved in 125 ml ethanol by gentle heating and 6 g crystalline powdered $Na_2S \cdot 9H_2O$ are added (or the equivalent of a concentrated aqueous ammonium sulphide solution); the solution is stirred under reflux for 1 hour when the originally yellow colour turns red. The still hot solution is filtered, cooled and then acidulated with diluted hydrochloric acid to pH 4—5, which results in an abundant precipitate. This precipitate is thoroughly washed with water and purified by dissolving in 1.5 N-sodium hydroxide in the cold under stirring, shaked with charcoal and precipitated by acidulation which produces bright red microcrystals. It may also by purified recrystallization from aqueous ethanol to yield dark red needles; decomp. point (on rapid heating) 147°; yield : 1.7 g; UV : $\lambda_{max}$ = 498 nm; IR : 1316 $cm^{-1}$ ($\nu N \rightarrow 0$); analyses : found C, 68.45; H, 4.11; N, 6.25; $C_{13}H_9NOS$ (Mw. 227.3) requires C, 68.69; H, 4.00; N, 6.17.

*9-Methylthioacridine-N-oxide* (II)

(*i*). *With methyliodide.* 0.1 g 9-mercaptoacridine-N-oxide (I) are dissolved by gentle heating in one ml methanol and 3 ml 2N-sodium hydroxide, treated with 0.3 ml methyl iodide and shaken for 15 minutes, when the initial dark red solution turns yellow; after cooling the orange precipitate is filtered, washed and recrystallized from aqueous acetone; orange needles m.p. 165°; UV : $\lambda_{max}$ = 450 nm; IR : 1330 $cm^{-1}$ ($\nu N \rightarrow 0$); analyses : found C, 69.67; H, 4.58; N, 5.87; $C_{14}H_{11}NOS$ (Mw. 241.2) requires C, 69.69; H, 4.59; N, 5.80.

---

[8] A. R. Katritzky and A. J. Warring, *Chem. and Ind.*, **1962**, 696.

[9] M. Ionescu, A. R. Katritzky and B. Ternai, *Tetrahedron*, **22**, 3227 (1966).

(*ii*). *With dimethyl sulphate.* 0.1 g **I** in 10 ml 2N-sodium hydroxide and 1 ml methanol are treated with 0.45 ml dimethyl sulphate ; the solution is gently heated and shaken for 30 minutes, cooled, filtered, washed first with diluted sodium hydroxide and finally with water; the dried precipitate is dissolved in chloroform and passed over an $Al_2O_3$ column, m.p. 164°.

(*iii*) *With diazomethane.* A suspension of 0.2 g **I** in 40 ml absolute methanol are treated with an excess of diazomethane in ether and slightly stirred for 2 hours, when the solid was dissolved and the initially red solution became first yellow and finally green-yellow. The solution was evaporated overnight to yield a dirty yellow residue ; this is dissolved in chloroform, filtered off from a green undissolved residue and chromatographed on alumina ; the main fraction is the methylthioether **II**, m.p. 164°. Another earlier fraction gave yellow crystals UV : $\lambda_{\text{max.}} = 405$ nm and IR : 1638 $\text{cm}^{-1}$ ($\nu C = 0$), identical with an authentical sample of N-methoxyacridone.

*9-Methylthioacridine sulphoxide.* **III**

To 0.1 g methylthioacridine [10] in one ml chloroform, 5 ml of a 6 % solution of perbenzoic acid in chloroform is added in the cold. After 5 minutes the solution is shaken with four times ten ml of a 10 % sodium carbonate solution and finally washed with water. By chromatography on alumina neutral in chloroform the main fraction (about 40 %) was the sulphoxide, along with unreacted thioether and other oxidation products like acridone ; yellow needles from aqueous acetone, m.p. 177—178°C ; UV : $\lambda_{\text{max.}} = 397$ nm ; IR : 1072 $\text{cm}^{-1}$ ($\nu S \rightarrow O$) ; analyses : found C, 70.01 ; H, 4.87 ; $C_{14}H_{11}NOS$ (Mw. 241.2) requires C, 69.69 ; H, 4.59

*Diacridyl-9.9′-disulphide.* **IV**

0.1 g thioacridone are dissolved in 15 ml ethanol containing 4 ml N/4 sodium hydroxide and treated under stirring with 7 ml of a 2 % solution of iodine in KI (2g iodine and 6 g KI in 100 ml water). Almost instantly an abundent yellow precipitate is obtained and by adding water (10 ml) the precipitation is completed. The precipitate is immediately filtered, washed and purified by dissolving it in acetone and precipitated by ice-water ; yield 85 %, soluble in most organic solvents, m.p. 189. C ; analyses : found C, 74.15 ; H, 4.01 ; N, 6.55 ; $C_{26}H_{16}N_2S_2$ (Mw. 420.4) requires C, 74.28 ; H, 3.83 ; N, 6.66.

*Di-(acridyl-N-oxide)-9.9′-disulphide.* **V**

To 0.1g 9-mercaptoacridine-N-oxide, dissolved in 15 ml ethanol and 8 ml N/4 sodium hydroxide, 10 ml of a 2 % solution of iodine in potassium iodide are added under stirring. The abundent red precipitate is immediately filtered, washed with aqueous sodium hydroxide and water. For purification it is dissolved in chloroform and passed over a column of alumina. Light red microcrystals readily soluble in chloroform but quite insoluble in alcohol or benzene, m.p. 168°C ; UV : $\lambda_{\text{max.}} = 478$ nm ; IR : 1330 $\text{cm}^{-1}$ ($\nu N \rightarrow O$) ; analyses : found C, 69.07 ; H, 3.43 ; N, 6.23 ; $C_{26}H_{16}N_2O_2S_2$ (Mw. 452.4) requires C, 69.03 ; H, 3.55 ; N, 6.18.

---

[10] M. Ionescu, I. Goia and H. Mantsch, *Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj,* **13**, 95 (1962).

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14, — ; FF 69, — ; DM 56, — . Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ARGENTINE, **Editorial Sudamericana S. A.,** Alsina 500 — Buenos-Aires ; AUSTRALIE, **Current Book Distributors,** 168—174 Day Street — Sydney ; ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** Leninstrasse 16—701 Leipzig ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 — Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 — 5, Cologne ; **Hans Meschendörfer,** Hackenstrasse 3/1, 8 000 — Munich 2 ; **Kunst und Wissen,** Erich Bieber, POB 4, 7 Stuttgart 1 ; AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Salzgries 16 — Vienne XX ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ; R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan — Sofia ; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 — Pékin ; R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Pyong-Yang ; CANADA, **Progress Books,** 42—48 Stafford Street, Toronto 3 — Ontario ; **Maximum Export Import,** POB 185, Montréal 8 — Québec ; CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48, San Pedro — La Havane ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz,** Galeria av. Jimenez de Quesada 8—40 — Bogota ; DANEMARK, **Ejnar-Munksgaard,** Noregade 6, Copenhague ; ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 — Barcelone ; **Libreria Buchholz,** Paseo de Recoletos — Madrid ; FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 — Helsinki ; FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur — Paris 2 ; GRÈCE, **Atom,** Karagheorghi Street 7 — Athènes ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough Northants ; HONGRIE, **Kultura,** POB 149 — Budapest 62 ; ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street — Tel-Aviv ; INDE, **Current Book House,** Maruti Lan, Reaghunath Dadaj Street — Bombay 1 ; **People's Publishing House,** Rani Jhansi Road, N. — New Delhi I ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 — Rome ; **Libreria Commissionaria Sansoni,** Via Gino Capponi 26 — Florence ; **Santo Vanasia,** 71, Via M. Machi — Milan ; JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ; MALI, **Librairie Populaire du Mali,** B. P. 28 — Bamako ; MAROC, **Société Chérifienne de Presse S. A.** 1, Place de Bandoeng, Casablanca ; MEXIQUE, **Editorial Grijalbo S. A.,** Apartado 28568 — Mexico 17 D. F. ; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 — Oslo ; PAYS-BAS **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 — Amsterdam ; POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ; PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne ; SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgaton 2 — Stockholm 16 ; **Gumperts A. B.,** Södra Hammgaton 35 — Göteborg ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 — Zurich ; **Fachbücherei Bern,** Postfach 379 — Berne II ; **Librairie Rousseau,** 36, Rue Jean-Jacques Rousseau — Genève ; TUNISIE, **SNED,** 10, rue de Russie — Tunis ; TURQUIE, **Ark Tikaret Ltd.,** POB 577 — Ankara ; **Librairie Hachette,** 469, Istiklal Caddesi Beyoglu — Istanbul ; TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 Prague I ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou — G-200 ; U.S.A., **Dolphin Service,** POB 8927, Washington 3, D.C. ; **Turner Subscription Agency,** 235, Park Avenue South — New York 3, N. Y., **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F — New York 10003 N. Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave. — St. Louis, Missouri 63105 ; R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ; R.S.F. de YOUGOSLAVIE **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1969

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1969 FEB 19

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), I$^{er}$ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II$^{e}$ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III$^{e}$ vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques) , 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. P. „INFORMAŢIA" — c. 5834

43 426

Lei 12. —

F 1103

R

REFERÁLVA

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 13
N° 12
Décembre 1968

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

13, 1519–1666 (1968), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

*Collège de rédaction :*

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 13, No 12 Décembre 1968

Page

I. G. MURGULESCU and M. I. VASS, Gas adsorption on thin metallic films. Variation of surface potential in the oxygen-silver system . . . . . . 1521–1532

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU, Effect of oxygen chemisorption on the electrical resistance of thin copper films . . . . . . . . . . . 1533–1547 ✓

O. RADOVICI and VERONICA TUCSEK, The differential capacity of the Si–HF system . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1549–1553

S. STERNBERG and LUCIA BEJAN, Cryoscopic study of some solutions of fused salts in lead chloride and sodium chloride as solvents . . . . . 1555–1565

ŞTEFANIA ZUCA and M. OLTEANU, Electrical conductance of binary mixtures of molten salts with common cation. II . . . . . . . . . . 1567–1575 ✓

T. CHIRULESCU and E. SEGAL, Gas chemisorption on ferromagnetic powder. III. Carbon monoxide ferrite system . . . . . . . . . . . . . . . . 1577–1580

MARGARETA CRAIU and GALIA GRUDER, Raman spectra of some hydrochloric solutions of titanium tetrachloride . . . . . . . . . . . . . . 1581–1584

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, Untersuchungen über die Extraktion von Fe(III) aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. IV. Extraktion mit Butylacetat-Benzolgemisch aus salzsauren Lösungen. Verhalten von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1585–1600

CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU, Oxydes mixtes au titane. II. Décomposition thermique du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III) . . 1601–1607

J. ZSAKÓ, Gleichgewichte in Lösungen von Komplexverbindungen vom Typus $AB_2$. Nomogramme für die Ermittlung der Bildungskonstanten . . . . 1609–1616

V. ARMEANU, L. M. BĂLOIU and M. DAMIAN, Spectrophotometric determination of $[Au(CN)_2]^-$ ion with malachite green . . . . . . . . . . . 1617–1621

R. VÎLCEANU, A. BALINT, Z. SIMON, C. RENŢIA and G. UNTERWEGER. HMO-calculations in phosphorus heterocycles. II. Aromatic heterocycles with pentavalent, tetracoordinated P as heteroatom . . . . . . . . . 1623–1633

A. BALINT and Z. SIMON, Molecular orbital calculations in the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone series. II. Intensity calculations and the geometry of the ground state of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone . . . . . . . 1635–1640

MARIA IONESCU, I. MEŞTER and M. VLASSA, Alkaloids of *Haplophyllum suaveolens* (DC) G. Don . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1641–1646

C. BODEA and I. OPREAN, Cyclization of α-acylamino acid hydrazides to azlactones by the acetic acid-acetic anhydride mixture . . . . . . . 1647–1649

*Index* du tome 13 (1968) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1651–1666

Rev. Roumaine Chim. **13**, 1519–1666 (**1968**), **Bucarest**

Revue Roumaine de Chimie, **13.** 1521–1532 (1968)

# GAS ADSORPTION ON THIN METALLIC FILMS.

## VARIATION OF SURFACE POTENTIAL IN THE OXYGEN-SILVER SYSTEM

I. G. MURGULESCU and M. I. VASS
Institute of Physical Chemistry of the Academy
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received March 29, 1968*

The diode method has been used in order to determine the variation of the surface potential with the amount of oxygen adsorbed on thin metallic silver films at 77° K and at 298°K as well as at quick passages of the system from 77°K to 298°K and conversely. The results are interpreted by means of a model which implies two bonding forms of the oxygen.

It is a well-known fact[1–5] that oxygen is adsorbed on bare silver surfaces at both low and high temperatures.

In view of studying the oxygen adsorption on silver, several methods have been used[6–9] by which the existence of various bonding forms of the oxygen on the silver surface has been proved. There is evidence [10] that the adsorption process is accompanied by an oxygen penetration under the first layers of the metallic silver surface — the so-called deep adsorption — and also that the thickness of the silver film causes a decrease in the oxygen chemisorption.[11, 12]

Valuable information on the bond polarity, on the sense of the electronic transfer is obtained from the value of the surface potential which emerged subsequently to oxygen adsorption. The data existing in literature for the surface potential of the oxygen adsorbed on silver are not sufficiently concordant and do not lead to a firm conclusion. Thus Kummer[13]

[1] G. D. Lyubarski, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. khim.,* 112 (1956).
[2] S. M. Feinstein, *Zhur. fiz. Khim.,* **21**, 37 (1947).
[3] B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.,* **A 218**, 567 (1953).
[4] G. Bagg and L. Bruce, *J. Catalysis,* **2**, 93 (1963).
[5] G. K. Boreskov and A. V. Hasin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.,* **177**, 145 (1967).
[6] G. H. Twigg, *Trans. Faraday Soc.,* **42**, 657 (1964).
[7] A. W. Smith, *J. Chem. Phys.,* **66**, 1465 (1964).
[8] L. Ya. Margolis, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. khim.,* 225 (1959).
[9] A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.,* **68**, 2760 (1964).
[10] N. V. Kulkova and M. I. Temkin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.,* **105**, 1021 (1955).
[11] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.,* **11**, 1035 (1966).
[12] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.,* **11**, 1267 (1966).
[13] T. Kummer, *J. Phys. Chem.* **63**, 460 (1959).

and Enikeev [14] have found 0.2 V, Ogawa [15] and later on Rudnitzki [16] have obtained 0.6—0.7 V. Lilov [17] has recently informed about a 0.28 V value (at room temperature) and 1 V (at temperature higher than 200°). The first data [13,14] have been obtained by means of the method of the vibrating condenser where the reference electrode was of gold. But, since the problem of the constancy of the work function of gold when interacting with oxygen is liable to discussion, [19] these data cannot be positively assigned only to the oxygen adsorption on silver. The comparison electrode used by Rudnitzki — a glass covered molybdenum foil — seems to be inert, but Lilov gets different results with the same electrode.

## EXPERIMENTAL

We considered that oxygen adsorption on the silver surface can be easily followed by the diode method. The above mentioned studies make use of solid silver or of silver deposited on a carrier. For the present paper silver has been prepared as a thin film ($< 600$ Å) by vacuum evaporation ($\leqslant 5 \times 10^{-9}$ torr) of a known quantity ($\sim 5$ mg) of spectroscopically pure silver (supplied by Johnson & Matthey). The experimental device, the gas handling, working method, measuring circuit as well as the alterations which have been performed have been described in other contributions.[18,19] Taking into account the previous remarks [19] on the advantages of the diode method in the initial currents' domain, we think it adequate to show in figures 1 and 2 the representations of the shifts of the characteristics log $i - V$ when introducing oxygen, for the two working temperatures.

The parallelism deviations are $< 0.01$ V, thus fulfilling the essential criterion of the method.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Table 1 lists the values obtained for the surface potential ($\Delta V$) at 77°K and at 298°K as well as the values corresponding to the maximum number of adsorbed molecules ($n_{a,\max}$).

The values show 12% deviations against average at 77°K and 12% for 298°K. For both temperatures we performed three kinds of observations: a) variation of surface potential ($\Delta V$) with the number of adsorbed molecules ($n_a$) (calculated from the number of introduced gas molecules and the equilibrium pressure read with a Bayard-Alpert manometer for a short time); b) $\Delta V$ variation in time and c) $\Delta V$ variation

---

[14] E. H. ENIKEEV, O. V. ISAEV and L. YA. MARGOLIS, *Kinetika i Kataliz*, **1**, 431 (1960).

[15] G. OGAWA, F. DOKE and I. NAKADA, *J. Appl. Phys. Japan*, **22**, 101 (1953) cited after [16]

[16] L. A. RUDNITZKI and N. V. KULKOVA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **162**, 617 (1965).

[17] I. LILOV and L. SURNEV, "Symp. Intern. on Heterogen Catalytic Reaction", Sofia, 1967.

[18] I. G. MURGULESCU and M. I. VASS, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 266 (1966).

[19] I. G. MURGULESCU and M. I. VASS, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 373 (1968).

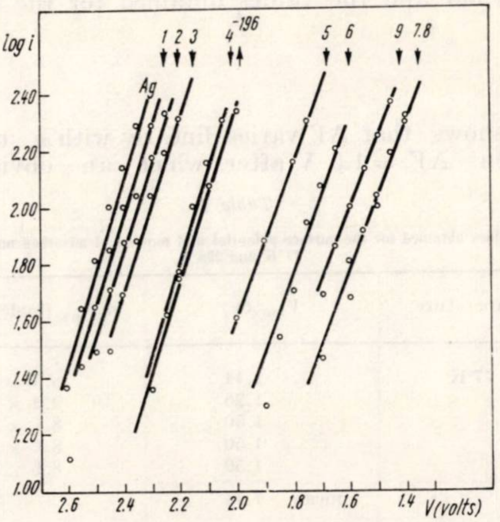


Fig. 1. — Shifts of the characteristics log $i-V$ for a typical experiment at 77°K.

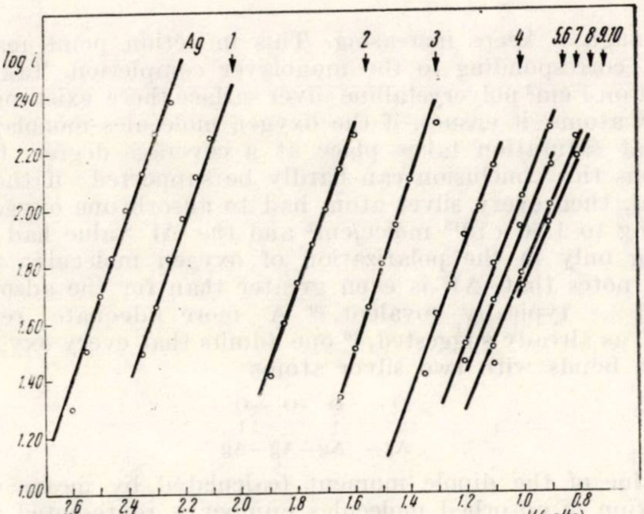


Fig. 2. — Shifts of the characteristics log $i-V$ for a typical experiment at 298°K.

on sudden heating or cooling. The results will be separately discussed since the behaviour and the values obtained for the two temperatures are different.

*At 77° K*

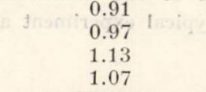
Figure 3 shows that $\Delta V$ varies linearly with $n_a$ up to $\sim 6 \times 10^{14}$ molec/cm², when $\Delta V = 1.5$ V after which an obvious plateau follows although $n_a$ keeps increasing. This inflection point may be considered as corresponding to the monolayer completion. Taking into account that on 1 cm² polycrystalline silver surface there exist on an average $1.5 \times 10^{15}$ atoms, it ensues, if the oxygen molecules monolayer is considered, that saturation takes place at a coverage degree $\theta = 0.5$. For two reasons this conclusion can hardly be supported : if the adsorption is physical, then every silver atom had to adsorb one oxygen molecule, this leading to $1.50 \times 10^{15}$ molec/cm² and the $\Delta V$ value had to be small originating only in the polarization of oxygen molecules.

*Table 1*

**The values obtained for the surface potential and number of adsorbed molecules at 77°K and 298°K**

| Temperature | | $V_{\max}$(V) | $n_{a\ \max}$(molec/cm²) |
|---|---|---|---|
| 77°K | | 1.44 | $8.9 \times 10^{14}$ |
| | | 1.26 | $9.0 \times 10^{14}$ |
| | | 1.50 | $8.1 \times 10^{14}$ |
| | | 1.50 | $8.1 \times 10^{14}$ |
| | | 1.50 | $8.1 \times 10^{14}$ |
| | mean | 1.44 | |
| 298°K | | 0.91 | $4.17 \times 10^{14}$ |
| | | 0.97 | $4.8 \times 10^{14}$ |
| | | 1.13 | $4.3 \times 10^{14}$ |
| | | 1.07 | $5.1 \times 10^{14}$ |
| | mean | 1.04 | |

One notes that $\Delta V$ is even greater than for the adsorption cases considered as typically covalent.[20] A more adequate representation appears if, as already suggested,[16] one admits that every oxygen molecule forms two bonds with two silver atoms



$$\begin{array}{cccc} \mathrm{O}- & \mathrm{O} & \mathrm{O} & -\mathrm{O} \\ | & | & | & | \\ \mathrm{Ag}- & \mathrm{Ag}- & \mathrm{Ag}- & \mathrm{Ag} \end{array}$$

If the value of the dipole moment (calculated by means of $\mu = \Delta V / 2\pi\sigma$) function of adsorbed molecules number is represented (fig. 4) then a curve is obtained with the maximum at $2.10 \times 10^{14}$ molec/cm² and not a linear decrease or even a constant value as we should expect, if one admits that the decrease in the value of the dipole moment accompanied

---

[20] R. V. Culver and F. C. Tompkins, *Adv. Catalysis*, **11**, 67 (1959).

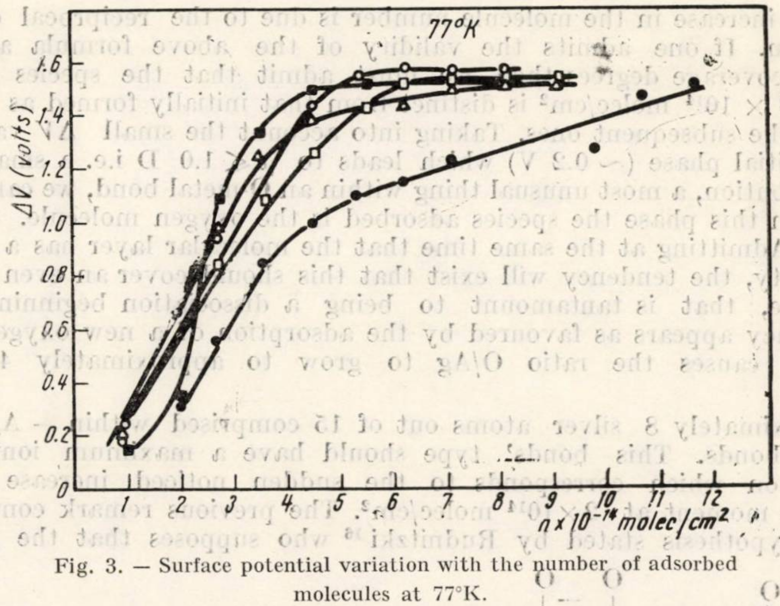


Fig. 3. — Surface potential variation with the number of adsorbed molecules at 77°K.

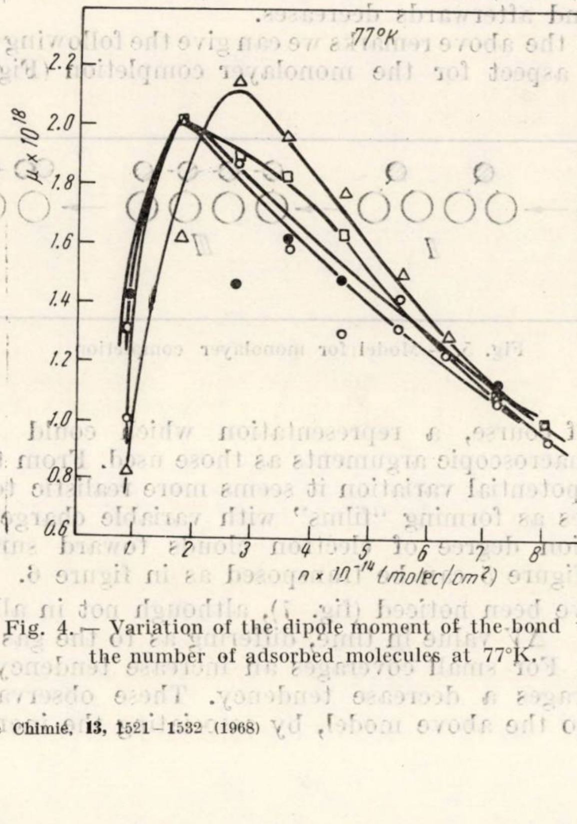


Fig. 4. — Variation of the dipole moment of the bond with the number of adsorbed molecules at 77°K.

by an increase in the molecule number is due to the reciprocal depolarization. If one admits the validity of the above formula also for small coverage degrees then we must admit that the species formed at $\sim 2 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$ is distinct from that initially formed as well as from the subsequent ones. Taking into account the small $\Delta V$ value for the initial phase ($\sim 0.2$ V) which leads to $\mu \leqslant 1.0$ D i.e. a small ionic contribution, a most unusual thing within an O-metal bond, we can admit that in this phase the species adsorbed is the oxygen molecule.

Admitting at the same time that the molecular layer has a certain mobility, the tendency will exist that this should cover an even greater surface, that is tantamount to being a dissociation beginning. This tendency appears as favoured by the adsorption of a new oxygen dose which causes the ratio O/Ag to grow to approximately 4/15 i.e. approximately 8 silver atoms out of 15 comprised within $-\mathrm{Ag}\overset{\mathrm{O}}{\triangle}\mathrm{Ag}$ type bonds. This bonds' type should have a maximum ionic contribution which corresponds to the sudden noticed increase in the dipole moment at $2 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$. The previous remark contradicts the hypothesis stated by Rudnitzki [16] who supposes that the passage $-\mathrm{Ag}\overset{\mathrm{O}}{\triangle}\mathrm{Ag}- \rightarrow -\overset{\mathrm{O}}{\overset{|}{\mathrm{Ag}}}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{|}{\mathrm{Ag}}}-$ occurs without any alteration in the dipole moment. The addition of other gas doses keeps high the value of the dipole moment, then, about $6 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$, it comes back to the initial value and afterwards decreases.

Based on the above remarks we can give the following model. with chemical aspect for the monolayer completion (Fig. 5).

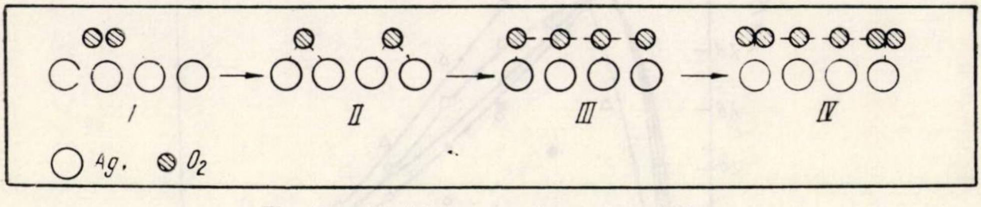


Fig. 5. — Model for monolayer completion.

This is, of course, a representation which could be difficultly supported by macroscopic arguments as those used. From the standpoint of the surface potential variation it seems more realistic to consider the adsorbed species as forming "films" with variable charge according to the delocalization degree of electron clouds toward surface exterior. The model in figure 5 can be transposed as in figure 6.

There have been noticed (fig. 7), although not in all experiments, changes in the $\Delta V$ value in time, differing as to the gas concentration on the surface. For small coverages an increase tendency appears and for great coverages a decrease tendency. These observations can be easier related to the above model, by associating the increase with the passage to phase II, and the decrease with that to phase IV, than to the hypothesis of the under-surface[21] adsorption.

If the system is heated to 298°K (saturated film $\Delta V =$ constant) (fig. 7) in certain cases a slight increase in the $\Delta V$ occurs, but in most cases $\Delta V$ keeps constant, all being accompanied by desorption ($n_a \simeq \simeq 6 \times 10^{14}$ molec/cm²). This corresponds to a return to the inflection point (fig. 3). The dipole moment is increasing ($\mu = 1.20$ D). By using the same model we can understand this remark as corresponding to a return

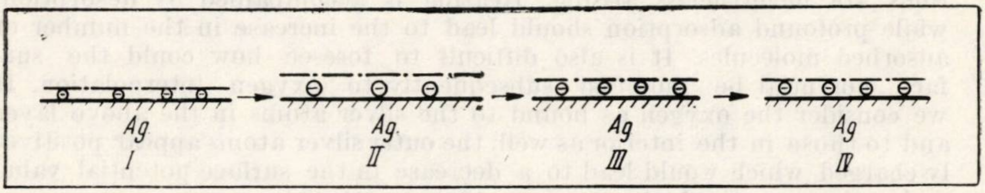


Fig. 6. – Another form of the model for monolayer completion.

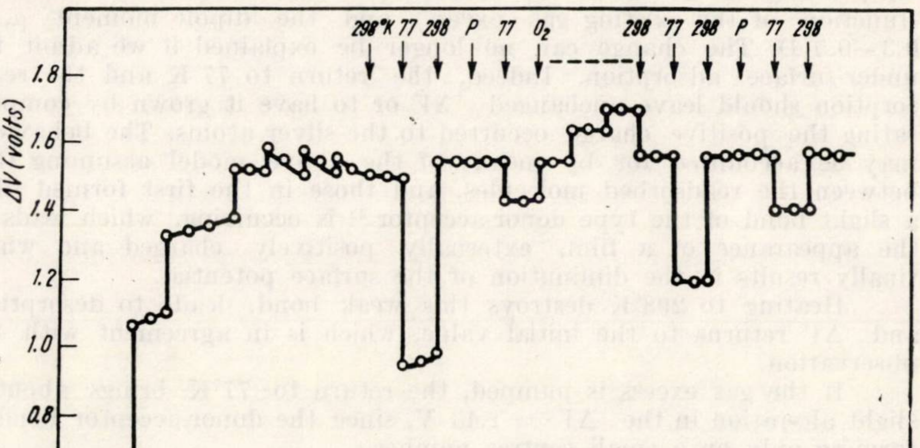


Fig. 7. – Surface potential variation in time and for steep temperature changes at 77°K for a typical experiment.

[21] D. Brennan and M. J. Graham, *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 95 (1966).

to phase III, i.e. single bound molecules desorb, and the moment $\mu$ increases as a stressing of the ionic character of the bond.

The hypothesis of the profound adsorption could also be considered. Heating to 298°K should favour the penetration under surface. This penetration can be a more intuitive representation of the "thickness decrease" of silver films noticed through measurements of the temperature coefficient of the resistance of silver films.[11,12] The first silver films appear isolated from the remaining mass by an oxygen layer. Objections are nevertheless arising. Heating is accompanied by desorption, while profound adsorption should lead to the increase in the number of adsorbed molecules. It is also difficult to foresee how could the surface potential be modified subsequently to oxygen interpolation. If we consider the oxygen as bound to the silver atoms in the above layer and to those in the interior as well, the outer silver atoms appear positively charged which would lead to a decrease in the surface potential value and not, as noticed, to an increase.

When coming back to 77° K, a readsorption ($n_a = 6.8 \times 10^{14}$ molec/cm$^2$) occurs in all cases, the surface potential decreases to 0.8–1 V (function of the existing gas excess) and the dipole moment $\mu$, to 0.3–0.5 D. The change can no longer be explained if we admit the under-surface adsorption. Indeed, the return to 77°K and the readsorption should leave unchanged $\Delta V$ or to have it grown by compensating the positive charge occurred to the silver atoms. The behaviour may be accounted for by means of the above model assuming that between the readsorbed molecules, and those in the first formed film, a slight bond of the type donor-acceptor [22] is occurring, which leads to the appearance of a film, externally positively charged and which finally results in the diminution of the surface potential.

Heating to 298°K destroys this weak bond, leads to desorption, and $\Delta V$ returns to the initial value, which is in agreement with the observation.

If the gas excess is pumped, the return to 77°K brings about a slight alteration in the $\Delta V = 1.43$ V, since the donor-acceptor bond is forming only on a small centres number.

If new oxygen doses are let in $\Delta V$ returns to the initial value and also passes beyond it ($\Delta V = 1.7$ V) which shows that the film with the donor-acceptor bond is behaving relatively independently and possibly polarizes the freshly arrived molecules (a further argument : $\mu = 0.2$ D).

To summarize we show in figure 8 the transformation scheme of the model for various changes undergone by the system, in accordance with results in figure 7.

*At 298° K*

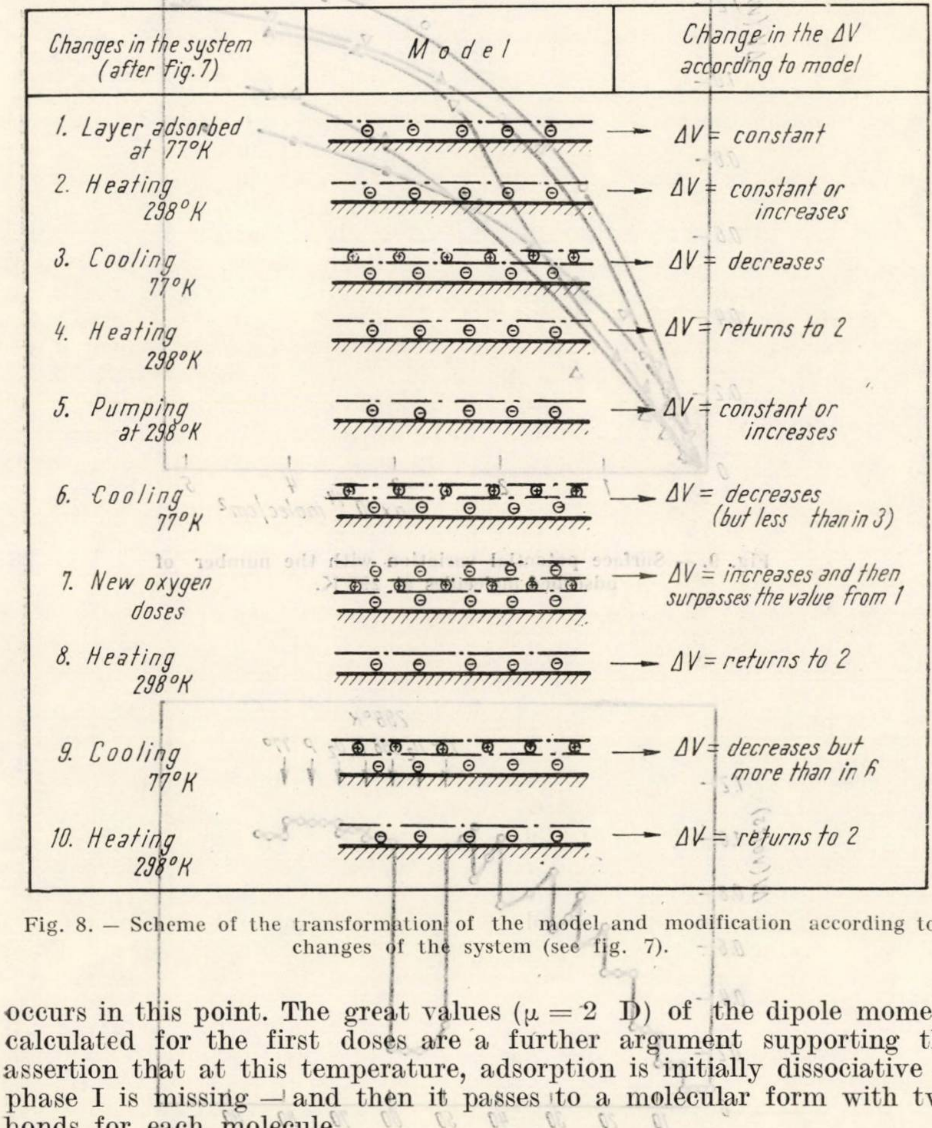
Although the equilibrium pressure is high and the calculus of the $n_a$ magnitude is subject to great errors, the representation of the $\Delta V$ variation function of $n_a$ in figure 9, enables to notice in the first part of the curves a linear variation and then a slope change (about 2.5–3 ×

---

[22] J. C. P. MIGNOLET, *Chemisorption*, Symp. Stafford Keele, 1956, ed. by W. E. GARDNER.

× $10^{14}$ molec/cm$^2$). The saturation value of $\Delta V$ cannot be reached since at this temperature there are probably needed pressures of $> 10^{-4}$ torr, a range where the method we used is no longer applicable.

The slope change agrees with the maximum value of $\mu$ noticed at 77°K and this induces the assumption that the passage to phase III



| Changes in the system (after Fig. 7) | Model | Change in the $\Delta V$ according to model |
|---|---|---|
| 1. Layer adsorbed at 77°K | | → $\Delta V$ = constant |
| 2. Heating 298°K | | → $\Delta V$ = constant or increases |
| 3. Cooling 77°K | | → $\Delta V$ = decreases |
| 4. Heating 298°K | | → $\Delta V$ = returns to 2 |
| 5. Pumping at 298°K | | → $\Delta V$ = constant or increases |
| 6. Cooling 77°K | | → $\Delta V$ = decreases (but less than in 3) |
| 7. New oxygen doses | | → $\Delta V$ = increases and then surpasses the value from 1 |
| 8. Heating 298°K | | → $\Delta V$ = returns to 2 |
| 9. Cooling 77°K | | → $\Delta V$ = decreases but more than in 6 |
| 10. Heating 298°K | | → $\Delta V$ = returns to 2 |

Fig. 8. – Scheme of the transformation of the model and modification according to changes of the system (see fig. 7).

occurs in this point. The great values ($\mu = 2$ D) of the dipole moment calculated for the first doses are a further argument supporting the assertion that at this temperature, adsorption is initially dissociative – phase I is missing – and then it passes to a molecular form with two bonds for each molecule.

Figure 10 shows the $\Delta V$ variation in time.

For small coverages $\Delta V$ increases, while for great coverages it markedly decreases. The increase corresponds to the completion tendency

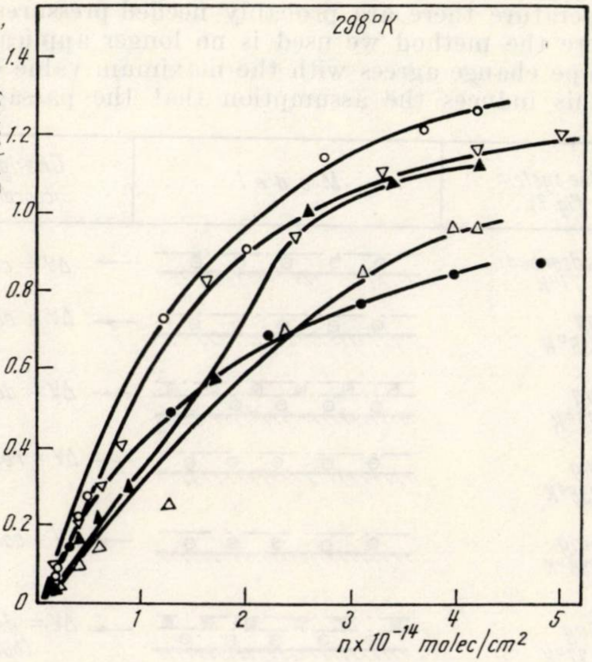


Fig. 9. — Surface potential variation with the number of adsorbed molecules at 298°K.

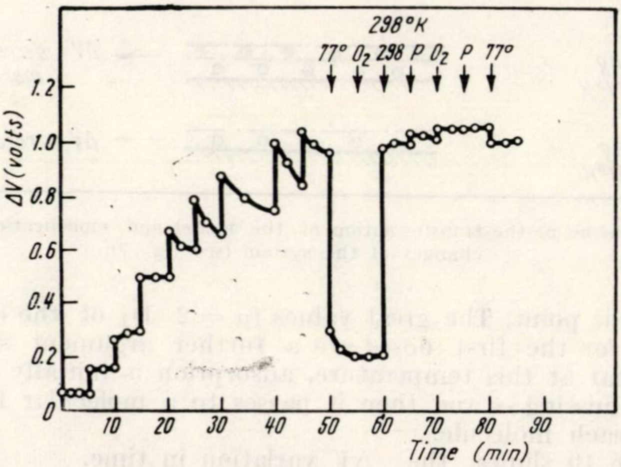


Fig. 10. — Surface potential variation in time and at steep temperature changes at 298°K for a typical experiment.

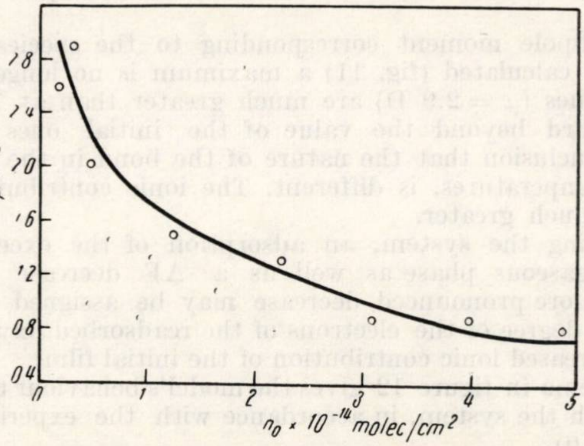


Fig. 11. — Variation of the dipole moment of the bond with number of adsorbed molecules at 298°K.

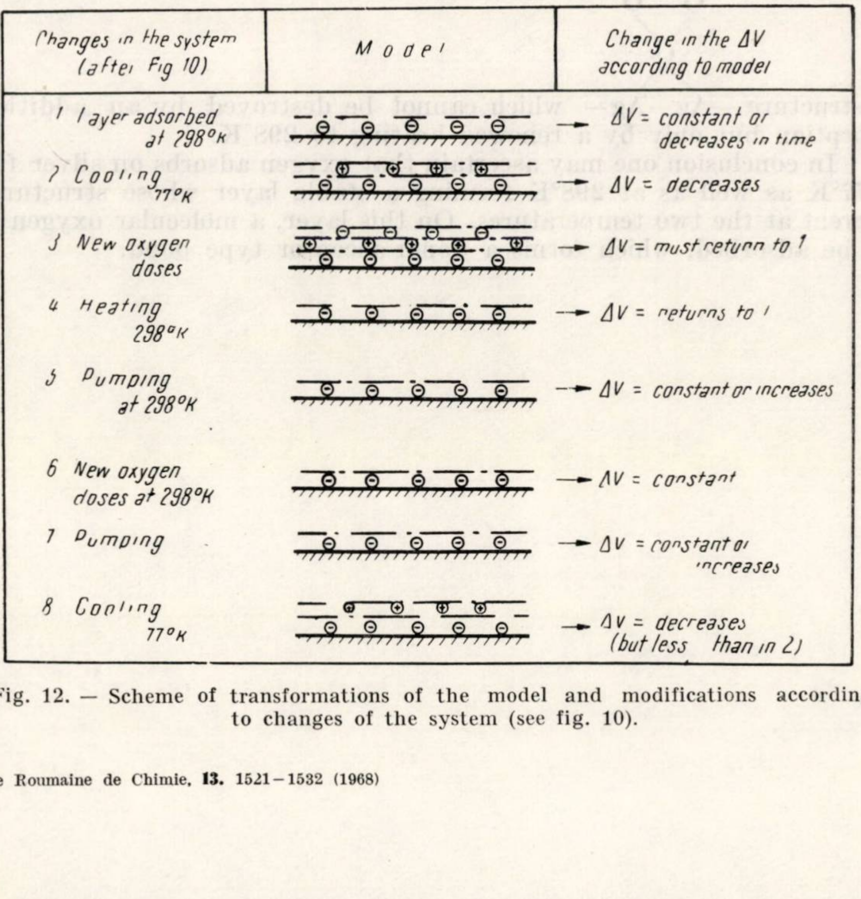

Changes in the system (after Fig 10)
Model
Change in the ΔV according to model
1 layer adsorbed at 298°K
ΔV = constant or decreases in time
2 Cooling 77°K
ΔV = decreases
3 New oxygen doses
ΔV = must return to 1
4 Heating 298°K
ΔV = returns to 1
5 Pumping at 298°K
ΔV = constant or increases
6 New oxygen doses at 298°K
ΔV = constant
7 Pumping
ΔV = constant or increases
8 Cooling 77°K
ΔV = decreases (but less than in 2)

Fig. 12. — Scheme of transformations of the model and modifications according to changes of the system (see fig. 10).

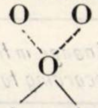
of a monolayer in form II; and the decrease to the passage from form II to III.

If the dipole moment corresponding to the species adsorbed on every stage is calculated (fig. 11) a maximum is no longer noticed and the initial values ($\mu = 2.9$ D) are much greater than at 77° K and decrease afterward beyond the value of the initial ones ($\mu = 0.9$ D). Hence, the conclusion that the nature of the bond in the initial phases, at the two temperatures, is different. The ionic contribution calculated at 298°K is much greater.

On cooling the system, an adsorption of the excess of existing molecules in gaseous phase as well as a $\Delta V$ decrease to 0.3 V are noticed. The more pronounced decrease may be assigned to the higher delocalization degree of the electrons of the readsorbed oxygen molecules, due to the increased ionic contribution of the initial film.

The scheme in figure 12 gives the model's behaviour toward changes performed with the system, in accordance with the experimental observations (fig. 10).

In a single case a disagreement with the model is noted. The system saturated at 298°K, then cooled at 77°K adsorbs a new molecules amount, but no $\Delta V$ alteration is noticed. We should have expected a return to the initial $\Delta V$. We attempt to suggest that the donor-acceptor bond formed at 298°K is stronger than that at 77°K since the film has



the structure —Ag—Ag— which cannot be destroyed by an additional adsorption but only by a renewed heating to 298°K.

In conclusion one may ascertain that oxygen adsorbs on silver films at 77°K as well as at 298°K forming a stable layer whose structure is different at the two temperatures. On this layer, a molecular oxygen one can be adsorbed, which forms a donor-acceptor type bond.

Revue Roumaine de Chimie, 13. 1533–1547 (1968)

# EFFECT OF OXYGEN CHEMISORPTION ON THE ELECTRICAL RESISTANCE OF THIN COPPER FILMS

I.G. MURGULESCU and N. I. IONESCU

Institute of Physical Chemistry of the Academy
Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

*Received April 15, 1968*

Oxygen chemisorption on thin copper films at 77°K and 273°K leads to an increase in the electrical resistance of the metal. At 77°K the resistance variations show, at the beginning, besides a sudden component also a time-dependent one which vanishes when the film tends to saturation. At 273°K the resistance variation is firstly sudden and then followed by an equilibrium state. At higher pressures of the introduced gas, a component of the variation of time-dependent electrical resistance also appears. These phenomena have been studied kinetically.

Our previous papers showed that oxygen chemisorption on sintered thin silver films leads to an increase in the electrical resistance[1] and to a decrease in their temperature coefficient.[2]

From the data it resulted that the value of the scattering coefficient *p* of the electrons in the silver film is growing due to the oxygen presence.[3]

Usually, on unsintered silver films are obtained resistance increases,[4] which, after the first gas amounts, show a time-dependent component. If, after the adsorption is completed, the film is heated in order to plot the curve $R = R(T)$, then, the temperature coefficient of the resistance, which became negative, is growing with temperature, and passing zero, becomes positive. This shows that the silver film has acquired semiconducting properties, reversible with temperature, due to the oxygen presence.

As a sequel to our research on oxygen adsorption on metallic thin film, we aimed at examining the behaviour of another element of the $s-p$ type, i.e. copper. The present paper presents the results of the investigation on the variation of electrical resistance of the metal.

---

[1] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1035 (1966).
[2] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1267 (1966).
[3] N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 683 (1968).
[4] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1395 (1967).

## MATERIAL AND METHOD

We have used the same installation and working method as described in previous papers.[1,2] Copper evaporation occurred at $5\times 10^{-9}-1\times 10^{-8}$ mm Hg pressure. The increase in the pressure on film heating reached $3\times 10^{-8}$ mm Hg. The copper was spectroscopically pure (Johnson & Matthey, England). Deposition rate : about 1 Å/sec.

The film thickness was determined chemically.

The copper on the glass masks, delimiting the adsorption area, has been dissolved with nitric acid and determined colorimetrically with dithizone.[5] The thickness has been obtained by relation

$$d = \frac{m}{A\,.\,\rho} \tag{1}$$

where $m$ — the weight, $A$ — surface area of the shields and $\rho$ — density of bulk copper (assumed identical to that of the thin film). The films have been about 80 Å thick.

After deposition, the film has been heated and the curve $R = R(T)$ (fig. 1), plotted. With the temperature increase the film passes from the disordered to the ordered state. When reaching the lowest resistance value, the heating is cut short, since now the film fulfils the applicability conditions of Fuchs' equation, which proves, as for silver,[6] its homogeneity. On such a film the oxygen adsorption takes place. The resistance readings occurred every minute.

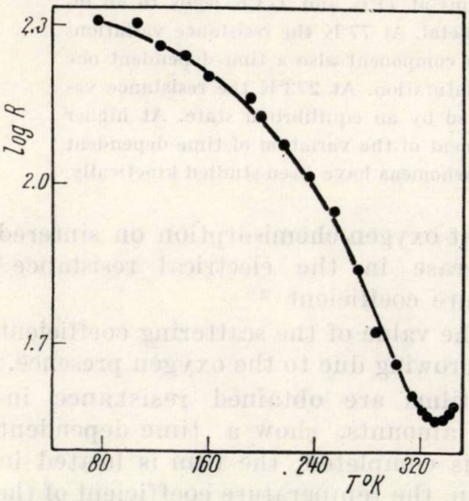


Fig. 1. — Variation with temperature of the electrical resistance of a thin copper film.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### *Adsorption at 77°K*

Oxygen inlet at various pressures brings about the increases in the electrical resistance shown in figure 2. As noticed the resistance increases

---

[5] E. B. Sandell, "Colorimetric determinations of traces of metals", 3rd edition, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, p. 812.

[6] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Dévényi, *Stud. Cercet. Fiz., Acad.*, **11**, 897 (1960).

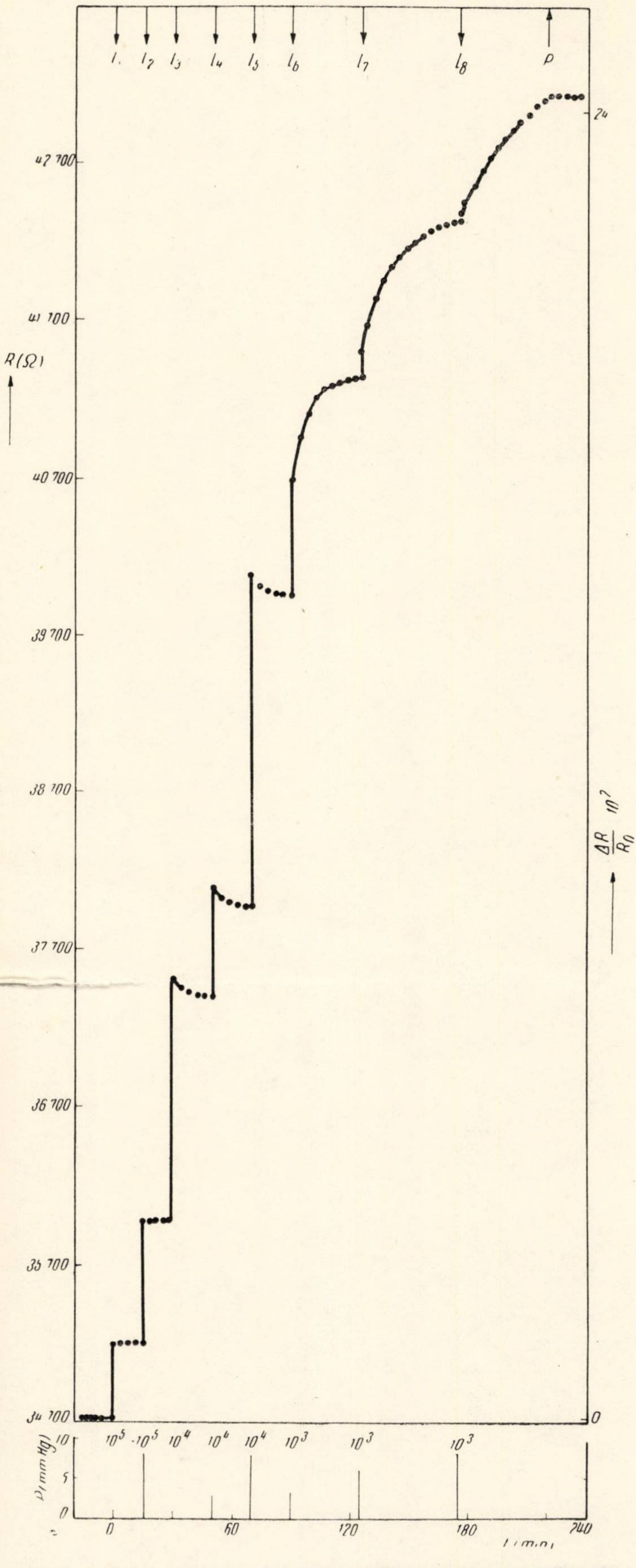


Fig. 3. — Variation with time of electrical resistance of a thin copper film after oxygen adsorption at 273°K.
$I_1$–8, gas inlet; *P*, pumping.

### *Adsorption at 273°K*

Oxygen inlet at various pressures brings about the resistance increases noticed in figure 3. Primarily the variations are sudden followed either by an equilibrium state, or, when the pressure grows, by a slight decrease in the resistance irregularly time-dependent. At pressures over $1 \times 10^{-3}$ mm Hg a slow increase in the electrical resistance appears in the process of time.

Copper behaviour at 273°K is similar to that of silver at the same temperature,[1] where the phenomenon of time dependence of the resistance appears only at high pressure, with the difference that silver does not record any resistance decrease.

Conductivity increases have been noticed also for other systems.[9] For $Ni/CO_2$, for instance, this has been assigned to an insufficient ordering of the metallic network.[10]

For the present case, the explanation is not valid since, on the one hand Fuchs' relation applies to the film reaching the minimum resistance thus proving the homogeneity of its structure, and on the other hand the resistance before adsorption is constant in time.

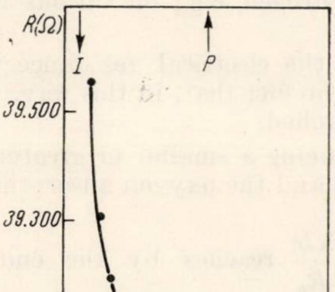


Fig. 4. — Variation with time of electrical resistance of a thin copper film at 273°K after oxygen inlet at $5 \times 10^{-4}$ mm Hg pressure. *I*, oxygen inlet ; *P*, pumping.

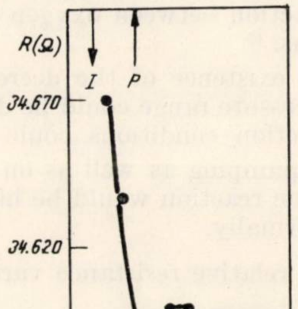


Fig. 5. — As in figure 4 with the difference that the oxygen was introduced at $4 \times 10^{-4}$ mm Hg pressure.

If, after an interval where a resistance decrease occurs, the working room is again pumped, the resistance no longer alters but becomes constant. Such experiments can be seen in figures 4 and 5. It therefore appears highly probable that the decrease in the electrical resistance of the metal could be assigned to the gas present within installation.

---

[9] N. I. Ionescu, *Studii și cercetări chim. Acad.*, **14**, 843 (1966).

[10] R. Suhrmann, G. Schwandt and G. Wedler, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **35**, 47 (1962).

The mechanism which causes the gas in the working room to bring about a resistance decrease could be the following : Among residual gases existing in a vacuum installation, after degassing, there are hydrogen and carbon oxide.[11] At $8.6 \times 10^{-10}$ mm Hg, where these determinations occurred, $H_2$ was in a 4% proportion and CO in a 48% proportion. After nickel evaporation these gases could no longer be detected in omegatron. The thermal processing of the film and its subsequent cooling to room temperature lead to a similar situation ($H_2$ appears in a 1% concentration at $9.8 \times 10^{-8}$ mm Hg).

At the same time it has been shown that, should a reaction develop under optimum conditions (the experiment was performed with oxygen and hydrogen on thin silver films [12]) a certain ratio had to exist between reactants, since any excess would have an unfavourable influence on the reaction.

By analogy with the above mentioned, one would assume that even in the present case it might be a surface reaction between impurity atoms (CO and $H_2$) which would be found in the residual gases and the introduced $O_2$. The reaction would be evidenced by a resistance decrease as in the reaction between oxygen and hydrogen, e.g., on various thin, metallic films. [13]

The existence of the decrease in the electrical resistance within a limited pressure range could be due to the fact that, in this way, the optimum reaction conditions could be reached.

On pumping as well as on introducing a smaller or greater oxygen amount the reaction would be hindered and the oxygen adsorption would follow normally.

The relative resistance variation $\frac{\Delta R}{R_0}$ reaches by the end of the experiment 24.2%. This value is in good agreement with that obtained within other papers[14,15] for this system.

As at 77°K the oxygen is irreversibly surface bound since, by pumping, the resistance is not altered. This can be assigned either to a strong bond between gas and surface or to the fact that a final equilibrium pressure in installation has however not been reached.

An analogous behaviour has been noticed for the $Ag/O_2$ system at the same temperature. [1]

★

The researchers' opinions on the slow adsorption are rather separated. Some interpret this phenomenon as a result of the interaction between charged particles on the surface. [16] Others conclude that several adsorbed species may exist (e.g. atoms and molecules of the same gas) or various types of chemisorption bonds of one and the same molecule.[13, 17–20]

---

[11] H. Gentsch, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **24**, 55 (1960).

[12] G. K. Boreskov and A. V. Hasin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **177**, 145 (1967).

[13] V. Ponec, Z. Knor and S. Černý, *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 149 (1966).

[14] I. G. Murgulescu and G. Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1253 (1966).

[15] I. G. Murgulescu and G. Comşa, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1171 (1967).

[16] P. M. Gundry and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1609 (1956).

It has been also stated that the phenomenon might be due to the adsorption on the inaccessible surface sides [20] which is in principle equivalent to the surface diffusion towards energetically inaccessible centres, a fact previously postulated. [16] Molecules dissociation, atoms recombination or film penetration may lead to similar variations, too.[21,22] Finally, the uniformization of the covering degree by the gaseous phase or firstly, the molecules adsorption on the glass walls of the installation and subsequently on the film [10] might account for the slow process.

Therefore, in order to obtain data on the nature of time dependence of the resistance increase, we had in view the kinetic analysis of the results.

We started from the premise that the electrical film resistance is influenced only by the gas chemisorbed on active centres.

Let us take the general reaction

$$G + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* \xrightarrow{k_3} c \tag{4}$$

by which the gas, in contact with the surface, through the activated complex, passes to the chemisorbed state, the speed constants of the processes being respectively $k_1$, $k_2$ and $k_3$. As seen, we assume that the chemisorbed particle cannot be desorbed, in accordance with our observations on oxygen adsorption on thin silver and copper films, where the resistance keeps unchanged on pumping.

Let $N_g$ be the number of gaseous molecules in the working room, $n_s$ — the number of active centres of the surface, $n_a$ — the number of activated complexes and $n_c$ — the number of chemisorbed particles. If a gas molecule is adsorbed on an active centre, then the kinetic equations of the decrease in the number of active centres and of those of the chemisorbed particles formation are written:

$$\begin{aligned} -\frac{\mathrm{d}n_s}{\mathrm{d}t} &= k_1 n_s N_g - k_2 n_a \\ \frac{\mathrm{d}n_c}{\mathrm{d}t} &= k_3\, n_a. \end{aligned} \tag{5}$$

---

[17] W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, *Bull. Soc. chim. belges*, **67**, 465 (1958).

[18] J. C. P. Mignolet, *J. Chim. phys.*, **54**, 19 (1957).

[19] J. C. P. Mignolet, *Bull. Soc. chim. belges*, **67**, 358 (1958).

[20] V. Ponec and Z. Knor, "Actes du deuxième Congrès international de Catalyse", Ed. Technip, Paris, 1961, p. 195.

[21] R. Suhrmann, G. Wedler and H. Gentsch, *Z. Phys. Chem.* (*Frankfurt*), **17**, 350 (1959).

[22] R. Suhrmann, G. Schumicki and G. Wedler, in "Structure and Properties of Thin Films", editors C. A. Neugebauer, J. B. Newkirk and D. A. Vermilyea, John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1959, p. 268.

The solution of the equation system (5) where the initial conditions are

$$\begin{aligned} n_a^0 &= 0 \\ n_c^0 &= 0 \\ n_s^0 &= n_s + n_a + n_c \end{aligned} \tag{6}$$

leads to hardly utilizable relationships. Therefore, in order to facilitate the calculus, we shall use the stationariness principle applied to the activated complex

$$\frac{\mathrm{d}n_a}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{7}$$

By differentiating $n_s^0$ expression, by means of condition (7), one obtains ($n_s^0$ is a constant for a given surface):

$$-\frac{\mathrm{d}n_s}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}n_c}{\mathrm{d}t}. \tag{8}$$

With the help of system (5) and relation (8) one gets:

$$k_1 N_g n_s - k_2 n_a = k_3 n_a \tag{9}$$

whence

$$n_a = \frac{k_1 N_g n_s}{k_2 + k_3}. \tag{10}$$

Replacing $n_a$ in the second equation in (5) by formula (10) there results

$$\frac{\mathrm{d}n_c}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 k_3 N_g n_s}{k_2 + k_3}. \tag{11}$$

If one neglects, as being small, the number of activated complexes in comparison with the initial number of gaseous molecules $N_i$ and the number of chemisorbed particles, then

$$N_g = N_i - n_c. \tag{12}$$

In the same approximation

$$n_s = n_s^0 - n_c. \tag{13}$$

Given the calculus premises, the number of active centres of a clean surface is quite the number of chemisorbed molecules at final equilibrium $n_\infty$, so that:

$$n_s^0 = n_\infty. \tag{14}$$

If we denote

$$\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} = A \tag{15}$$

and relations (12), (13), (14), (15) are introduced in (11), one gets

$$\frac{\mathrm{d}n_c}{\mathrm{d}t} = A\,(N_i - n_c)\,(n_\infty - n_c). \tag{16}$$

Since the covering degree of the active centres of the surface $\theta$, is given by

$$\theta = \frac{n_c}{n_\infty} \tag{17}$$

equation (16) reaches, by definition (17) the following form

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = A\,(1-\theta)\,(\beta-\theta) \tag{18}$$

where

$$\beta = \frac{N_i}{n_\infty}.$$

Two cases are interesting for dimension:

a) $\beta = 1$ where by integrating equation (8) with the initial conditions $t = 0$, $\theta = 0$ it results

$$\frac{1}{1-\theta} = At + 1\,; \tag{19}$$

b) $\beta \gg 1$, where the variation of $\theta$ related to $\beta$ in the second parenthesis of relation (18) may be neglected, and, by integration, with the same initial conditions as in a) one obtains

$$\log(1-\theta) = -2.303\,A\beta t. \tag{20}$$

If the resistance alteration $\Delta R$ is proportional to the number of chemisorbed molecules, then $\theta$ may also be defined as

$$\theta = \frac{\Delta R}{\Delta R_\infty}. \tag{21}$$

By means of (21), formulas (19) and (20) become:

$$\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R} = \frac{A}{\Delta R_\infty}\,t + \frac{1}{\Delta R_\infty} \tag{22}$$

and

$$\log(\Delta R_\infty - \Delta R) = -Ct + \log \Delta R_\infty$$

where

$$C = 2.303\,A\beta. \tag{23}$$

Equations (22) and (23) have been deduced also by other authors [23] but in another way. Equation (22) has been deduced by us on another occasion[4] starting from other premises than the present ones and it has been applied to the study of electrical resistance variation of thin, unsintered silver films subsequently to oxygen chemisorption.

---

[23] R. Suhrmann and G. Wedler, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **10**, 84 (1957).

In accordance with relation (22) the graphical representation of the magnitude $\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R}$ related to time will be a straight line if the process is of order II. If it is an order I process then, by relation (23), the plot in the system log $(\Delta R_\infty - \Delta R)$/time will be a straight line.

For these graphical representations the value of $\Delta R_\infty$ had to be determined. This magnitude has been found by extrapolation, using a method described by Suhrmann, Schwandt and Wedler.[10]

To this purpose let be the following equations with finite differences :

$$\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t} = A'(\Delta R_\infty - \Delta R)^2 \tag{24}$$

and

$$\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t} = A''(\Delta R_\infty - \Delta R). \tag{25}$$

By graphically representing the magnitudes $\sqrt{\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t}}$ and $\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t}$ related to $\Delta R$ a straight line will be obtained, in one of the two cases, whose intersection with the abscissa is just $\Delta R_\infty$. Such an example is given in figure 6, where this value has been determined for the third resistance variation in figure 2. The other $\Delta R_\infty$ values in figures 2 and 3 which could not be obtained experimentally have been similarly determined.

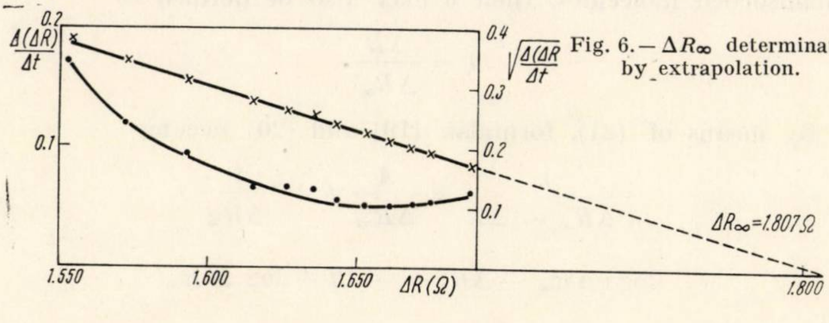


Fig. 6. — $\Delta R_\infty$ determination by extrapolation.

Figures 7—14 show these graphical representations.

At 77°K the phenomenon develops initially (fig. 7) according to an order I kinetics, an order characteristic of the diffusion process, both as surface migration and as film penetration. Subsequently (figs 8, 9, 10) the resistance variation develops, at the same time, according to an order I and an order II kinetics. The order II kinetics is characteristic of the diatomic molecules dissociation or recombination. The existence of two or three straight lines within our representations, could be due to the surface heterogeneity. When the surface is nearly saturated, the phenomenon proceeds after an order I kinetics (fig. 11).

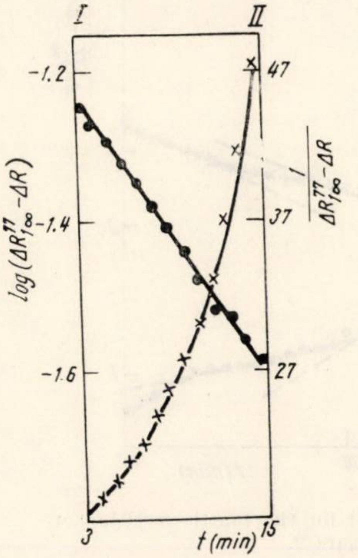


Fig. 7.—Determination of the reaction order for the first variation of electrical resistance in figure 2.

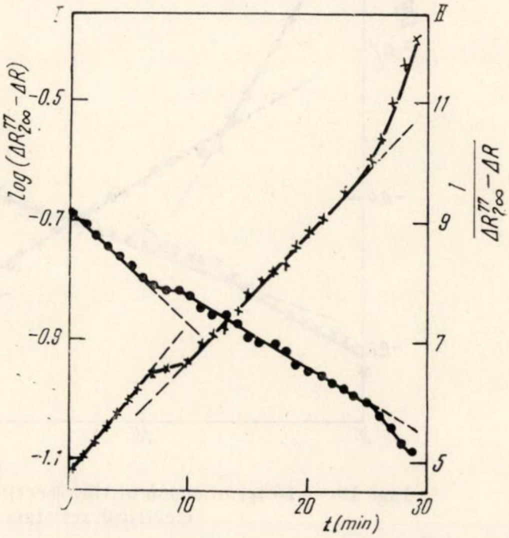


Fig. 8. — Determination of the reaction order for the second variation of electrical resistance in figure 2.

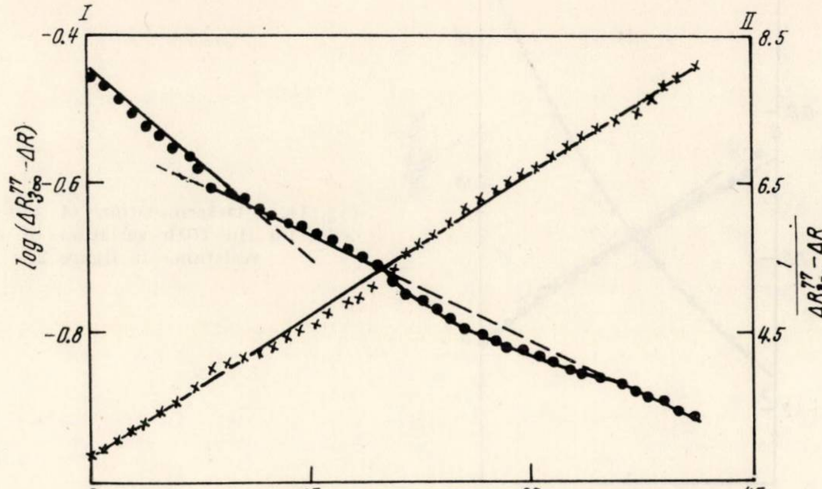


Fig. 9. — Determination of the reaction order for the third variation of electrical resistance in figure 2.

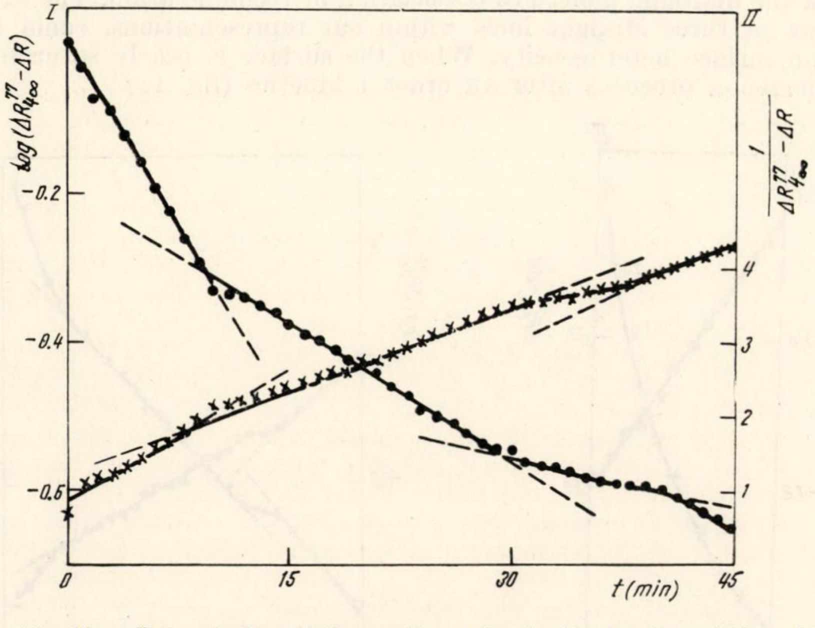


Fig. 10. — Determination of the reaction order for the fourth variation of electrical resistance in figure 2.

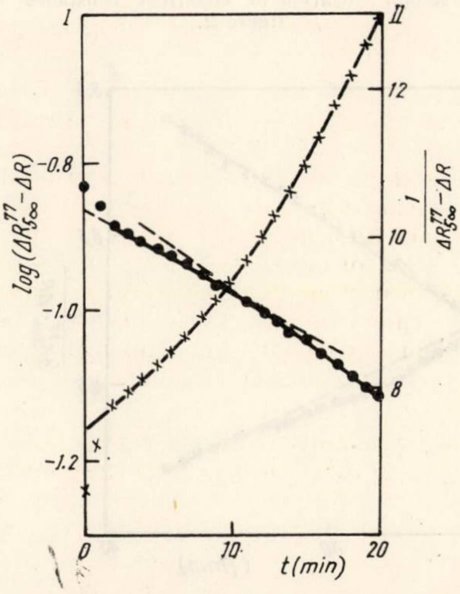


Fig. 11. — Determination of the reaction order for the fifth variation of electrical resistance in figure 2.

The explanation of this behaviour might be given by extrapolating the research conclusions of the $Ag/O_2$ system. In accordance with output working measurements, the oxygen molecules may coexist with oxygen atoms on the same surface,[24] and oxygen molecules do not dissociate all at the same time since the various adsorbed oxygen forms have various bond energies.[25]

On the basis of these results one may state that the dissociation and diffusion processes, either at the surface or in depth (based on data in this paper no distinction can be made between these phenomena) are coexisting.

The adsorbed molecules, which would not dissociate all at the same time, could migrate on the surface until encountering a favourable dissociation possibility or they could penetrate into the film, yielding a "deep adsorption" as in the $Ag/O_2$ system, given the great affinity of copper for oxygen. [26]

At last, where the surface is nearly saturated and the order II process can no longer be found graphically, one may assume that only a film penetration occurs.

At 273° K, where the time dependence of the electrical resistance appears toward the adsorption end, the phenomenon does not show any sensible differences in comparison with facts occurring at 77°K.

After the 6th oxygen inlet, the kinetics is of order II and only when the surface is nearly saturated, for this gas amount, order I appears too (fig. 12). Introduction of the next gas amount leads to a kinetics which cannot be described by relations (22) and (23) (fig. 13). Finally, after the last gas inlet (fig. 14) both reaction orders appear together.

In this case the explanation would be similar with that proposed for 77°K, noticing that at 273°K, given the higher temperature, the film penetration seems to be facilitated and that, until the surface is not almost covered, the molecules dissociation prevails; then the phenomena are simultaneous.

The oxygen adsorption on thin copper films is therefore distinct, from the standpoint of the kinetics of the electrical resistance variation, from the oxygen adsorption on thin silver films.[1] While for silver it only appears at 273°K, here the time dependence exists at 77°K and at 273°K as well. Then, for silver, the reaction orders do not coexist, the phenomenon is initially an order II and then an order I one, while for copper, they appear in most cases together. Also, for silver, the $\Delta R_\infty$ values have been experimentally determined, while for copper they have been obtained graphically, by extrapolation. The explanation of these different behaviours probably lies in the more pronounced affinity of copper, as against silver, toward oxygen, in accordance with the usual chemical properties of the two metals.

As a matter of fact, the oxygen chemisorption reaction, towards its end, develops together with the beginning of the oxidation reaction of copper since there is no definite line between the two of them. Such studies concluded that at $-195°$, and at $10^{-2}$ mm Hg pressure, copper

---

[24] L. YA. MARGOLIS, *Isvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel khim. Nauk*, **1959**, 225.

[25] A. W. CZANDERMA, J. Phys. Chem., **68**, 2765 (1964).

[26] N. V. KULKOVA and M. I. TEMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **105**, 1021 (1955).

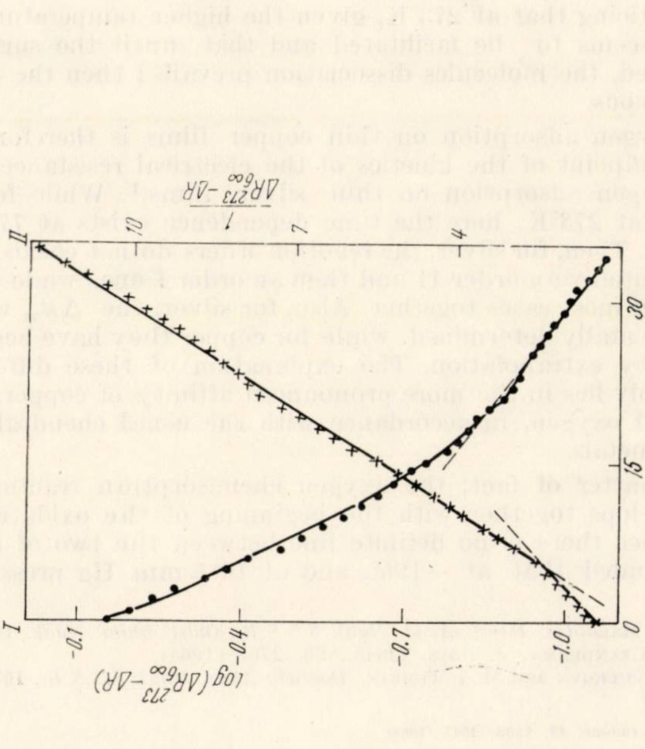


Fig. 12. — Determination of the reaction order for the sixth variation of electrical resistance in figure 3.

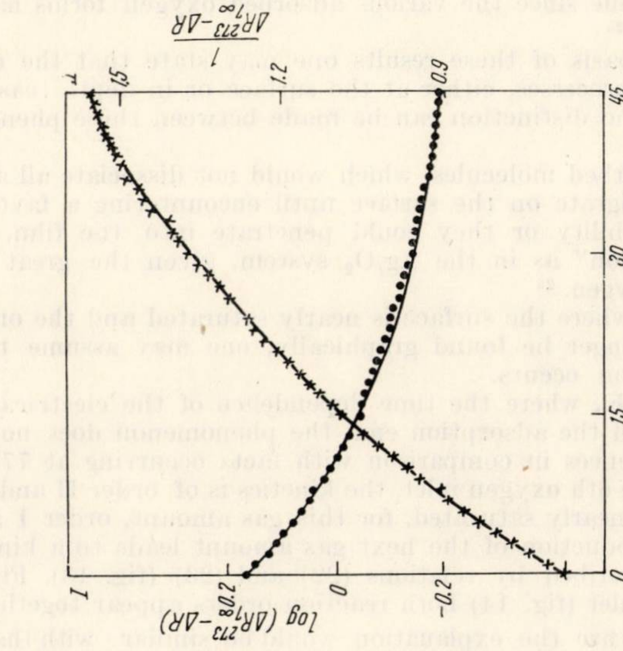


Fig. 13. — Determination of the reaction order for the seventh variation of electrical resistance in figure 3.

adsorbs an oxygen monolayer.[27] At low temperatures oxygen adsorbs under a molecular form[28]; beyond − 30° it dissociates in order to oxidize the metal.[27] At room temperature, copper is oxidized in several layers.[28] The difference between these results and ours, at 77°K, is due to the fact that our method used for this paper is more sensitive than that of the authors we quoted (the volumetric method)[28, 29] and it allows detection of other reaction ways, too.

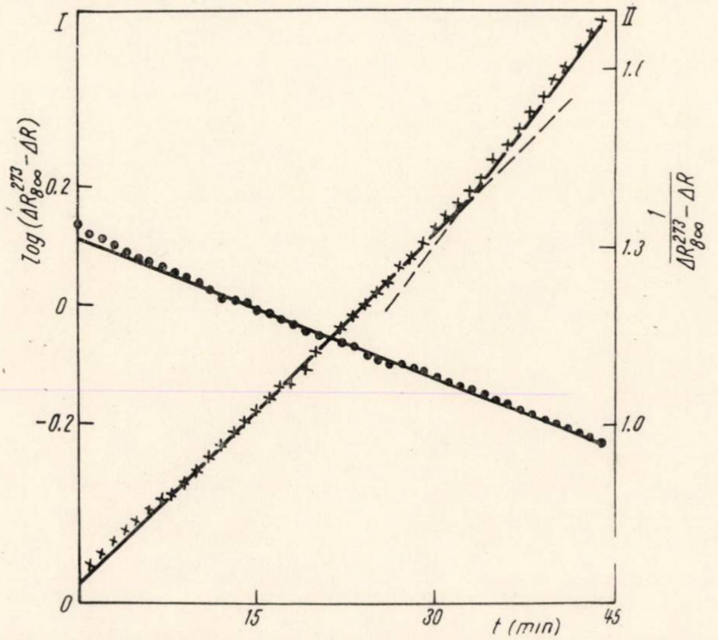


Fig. 14. — Determination of the reaction order for the eighth variation of electrical resistance in figure 3.

Following our experiments, we may conclude that oxygen adsorption on thin copper films, at 77°K as well as at 273°K leads to an increase in the electrical resistance of the metal.

---

[27] C. M. Quinn and M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 899 (1964).

[28] J. A. Allen, C. C. Evans and J. W. Mitchell, in "Structure and Properties of Thin Films", editors C. A. Neugebauer, J. B. Newkirk and D. A. Vermilyea, John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1959, p. 46.

[29] J. A. Allen and J. W. Mitchell, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 360 (1950).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1549–1553 (1968)

# THE DIFFERENTIAL CAPACITY OF THE Si–HF SYSTEM

O. RADOVICI and VERONICA TUCSEK

Institute of Physical Chemistry of the Academy
Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received March 30, 1968*

The differential capacity of the Si–HF system interface at the blocking contact has been investigated. The measured differential capacities have been compared to the theoretical value of the silicon space-charge capacity.

The electrical properties of the semiconductor surface in gaseous ambients have been measured by means of the field effect. [1] The charge induced in semiconductor by a capacitively applied field normal to the surface is distributed between the surface states and the space-charge region; a change in the latter is accompanied by a corresponding change in the surface potential barrier height. The differential surface capacity $Cs$ is a suitable quantity by means of which the change in the surface charge can be correlated with the corresponding change in the potential barrier height; it is given by:

$$Cs = Csc + Css$$

where $Csc$ and $Css$ are the differential space charge and surface state capacities.

The semiconductor-electrolyte system is suitable for surface capacity measurements. [2] The interface structure is simplified in the potential range of the blocking contact and in the case of not too dilute electrolytes its form will be:

| semiconductor bulk | space-charge region | semiconductor surface |
|---|---|---|

In this case, the entire applied voltage drop on the semiconductor-electrolyte interface occurs across the space-charge layer of the former, so that the measured capacity is equal to the semiconductor surface capacity $Cs$.

Experiments with germanium electrodes have led to some information about their surface structure.[3-5] Silicon systems were relatively little studied especially in alkaline medium.[6,7] The current-voltage characteristics of silicon were studied also in acid medium particularly in hydrofluoric acid by several authors. [8-11] The current-voltage curves are unsymmetrical, with a saturation current range which corresponds to the blocking contact.

---

[1] W. Shocxley and G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **74**, 232 (1948).

[2] W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, *Bell System Tech. J.*, **34**, 129 (1955).

[3] K. Bohnenkamp and H. J. Engell, *Z. Elektrochem.*, **61**, 1184 (1957).

[4] E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 441 (1959).

[5] P. I. Boddy and W. H. Brattain, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 574 (1962).

In the present work differential capacity measurements were carried out on silicon electrodes in hydrofluoric acid electrolyte.

N-type silicon, disc-shaped single crystal, cut in (111) orientation with 100 Ω cm resistivity and with a diameter of 5 mm was used as electrode. An ohmic contact of $n-n^+$ junction type was made to one side of the disc, by alloying it with Au—Sb. The electrode was sealed into a teflon holder by picein in such a manner that only the plane of the disc bearing no metal contact was in contact with the electrolyte. The electrode was prepared by lapping with carborundum powder, etching in $HF+HNO_3$ solution and rinsing in distilled water, before each measurement, in order to remove the damaged surface layer.

The solution used was a 5% HF which ensured a sufficiently high concentration so that the diffused layer in the solution part of the interface might be neglected.

The symmetrical teflon cell (fig. 1) ensured a uniform measuring field.

The bridge arrangement is represented in figure 2. The interface impedance was measured with an a.c. bridge; the electrode potential was changed by means of the potentiostat (*e*); the amplitude of the superimposed a.c. voltage applied to the bridge, controlled by the millivoltmeter (*b*) was less than 3 mV in order to avoid the interfering of a.c. with the electrode potential; the electrode potentials were measured *vs.* a satured calomel electrode with a high impedance d.c. millivoltmeter (*a*).

Measurements were carried out in deaerated solution by purified argon, at room temperature.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The potentiostatic current-voltage characteristic curve was plotted (fig. 3). The curve has a potential range from — 600 mV at +200 mV in which the current is blocked. The dynamical resistance in this range is high, between $5 \times 10^4$ and $10^6$ Ω.

The differential capacity was measured in the same conditions of temperature and luminosity, at 800 Hz and 8000 Hz frequencies.

The calculations were performed by using the equivalent circuit proposed by Bohnenkamp and Engell, [3] represented on figure 4*a*. It consists of a series resistance *Rs* which represents the internal ohmic resistance of the electrode, the parallel resistance *Rp*, the ohmic part of the surface impedance and *Cp*, the differential capacity of the electrode surface.

This equivalent circuit may be simplified by calculating the *Rp* resistance from the current-voltage characteristic, considering it as the dynamical resistance of the system. In the blocking contact potential

---

[6] M. Seipt, Dissertation, Karlsruhe, 1958.

[7] M. Seipt, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 929 (1959).

[8] D. R. Turner, J. *Electrochem. Soc.*, **105**, 402 (1958).

[9] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 561 (1961).

[10] I. B. Flynn, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 715 (1958).

[11] R. Memming, *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).

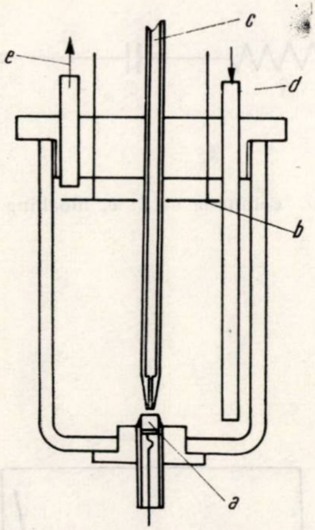


Fig. 1. — Cross-section of the teflon cell ; *a*, silicon electrode ; *b*, counter electrode ; *c*, Luggin capillary ; *d*, gas inlet ; *e*, gas outlet.

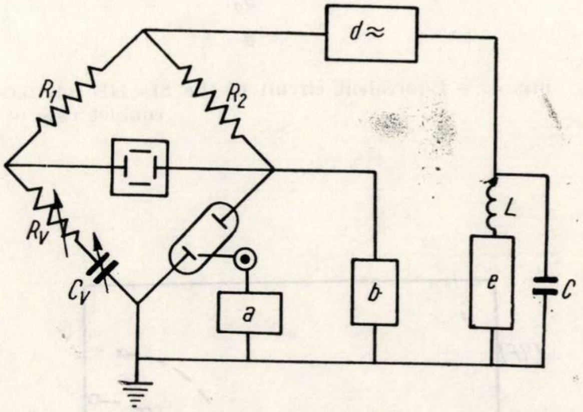


Fig. 2. — Scheme of the bridge arrangement ; *a*, high impedance d.c. millivoltmeter ; *b*, a.c. millivoltmeter ; *d*, a.c generator ; *e*, potentiostat.

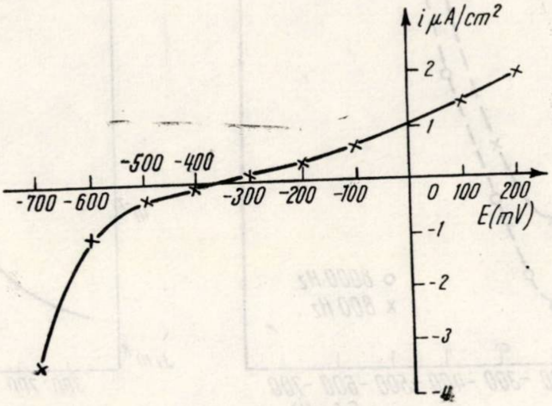


Fig. 3. — Current voltage characteristic of silicon in HF.

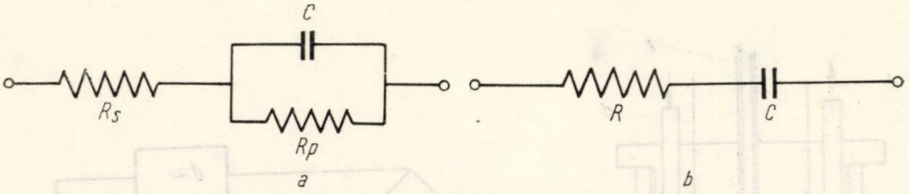


Fig. 4. — Equivalent circuit of the Si—HF interface; *a*, common case; *b*, blocking contact case.

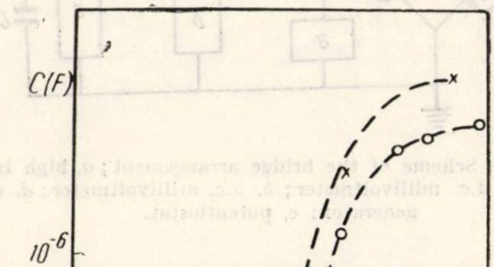


Fig. 5. — Differential capacity curves of the Si—HF interface.

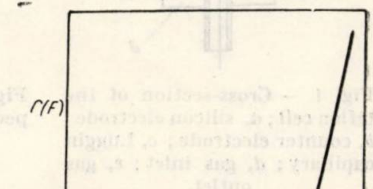


Fig. 6. — Calculated capacity of the *n*-silicon space-charge.

range, the dynamical resistance having great values, the *Rp* resistance may be neglected in a good approximation and the equivalent circuit will take the simple form in figure 4b.

The differential capacity *vs* electrode potential curves were plotted in figure 5. The theoretical curve of the *n*-type silicon differential space-charge capacity *vs* surface barrier height (fig. 6) was calculated from the equation :

$$Csc = \mathrm{d}Qsc/\mathrm{d}Vs = \pm\,(\varepsilon\varepsilon_0 q^2 N_D/2kT)^{1/2}\,[\exp(qVs/kT) - 1]\,[\exp(qVs/kT) - - qVs/kT - 1]^{-1/2}$$

where $Qsc$ represents the space-charge density; $Vs$ is the surface barrier height; $Ns$ is the concentration of the donor impurity; $q$ is the electronic charge; $\varepsilon$ is the dielectric constant of silicon; and $\varepsilon_0$ is the permitivity of the free space.

The measured surface differential capacity curves were compared with the theoretical space-charge capacity curve. The measured capacity values in the potential range of — 300 mV, —500 mV, will agree with the calculated curve in the vicinity of the flat band potential of the calculated curve (—100 mV, + 100 mV), assuming a roughness factor of 1.3. The differences between the shape of the theoretical curve and of the experimental curves for the potentials outside this potential range as well as the frequency dispersion of the measured capacity may be interpreted by assuming that only part of the applied change of the d.c. potential affects the space-charge, the other part causes a change in the surface charge density.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1555–1565 (1968)

# CRYOSCOPIC STUDY OF SOME SOLUTIONS OF FUSED SALTS IN LEAD CHLORIDE AND SODIUM CHLORIDE AS SOLVENTS

S. STERNBERG and LUCIA BEJAN

Institute of Physical Chemistry of the Academy
Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received April 1, 1968*

**Cryoscopic measurements have been effected in diluted solutions (0.01 m – 0.1 m) of NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr in fused $PbCl_2$ and in diluted solutions of KF, KCl, KBr, $PbCl_2$, $PbBr_2$ in fused NaCl. Deviations from the ideal behaviour of the dissolved substance and of the solvent have been computed on the basis of cryoscopic determinations. The fusion diagram of the system $PbCl_2 +$ $+$ KCl has been also determined by the cooling curve method. The activity and the coefficient of activity of the components have been computed from the diagram and the results have been compared with those obtained by e.m.f. measurements.**

Cryoscopy has been applied to the study of diluted solutions of fused salts, — i.e. at the ends of the cooling curves — particularly in the cases where the dissolved substance does not react with the solvent or does not form with it solid solution on cooling.

The purpose of the present work is the study of some solvent-dissolved substance systems the behaviour of which is more complicated.

The following salts have been investigated : NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr and KBr dissolved in lead chloride and KF, KCl, KBr, $PbCl_2$ and $PbBr_2$ dissolved in NaCl.

In addition the system $PbCl_2$ + KCl has been studied over the whole concentration range with the view of comparing the results with potentiometric data.

The thermodynamic activity of the component which separates on cooling has been computed by means of the well-known relation of Schröder-Van Laar.

$$\ln a = \frac{\Delta H_\theta}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\left(\ln\frac{\theta}{T} - \frac{\theta - T}{T}\right) \qquad (1)$$

where $\theta$ and $\Delta H_\theta$ represent the crystallization temperature and the latent heat of fusion of the pure component respectively, $T$ the temperature of crystallization in solution, the other symbols having the usual meanings.

In the case of the system $PbCl_2 + KCl$ the activity computed by relation (1) has been compared with that determined from e.m.f. measurements of formation cells and computed by the Nernst relation:

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_1 \qquad (2)$$

For diluted solutions the following cryoscopic relation has been applied

$$\Delta T = \frac{R\theta T}{\Delta H_0} x_2 \nu \qquad (3)$$

where $\Delta T$ is the freezing point lowering, $x_2$ – the molar fraction of the dissolved substance, $\nu$ – the number of ions which are noncommon with the solvent ions.

## EXPERIMENTAL

The cryoscopie measurements were carried out in a quartz cell schematically shown in figure 1. A quartz tube, closed at one end located in a fixed position in the middle of the cell was used as thermocuple sheath. A magnetic stirrer consisting of a quartz spiral mounted concentrically with the thermocouple which was free to move in a vertical direction with an amplitude of 6–8 mm was also introduced into the cell.

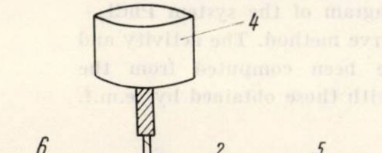


Fig. 1. – Scheme of the cell.

*1*, quartz cell; *2*, thermocouple sheath; *3*, quartz spiral; *4*, a. c. coil; *5*, argon inlet; *6*, argon outlet; *7*, stopper; *8*, metal cooling tube.

Four chromel-copel thermocouples were used for the systems with $PbCl_2$ as solvent, four or five Pt–PtRh thermocouples for the systems using NaCl as solvent and the cooling curves were recorded by an electronic potentiometer type EPP$-$O9$M_3$ calibrated for this purpose. Since the e.m.f. delivered by the four chromel-copel thermocouples was about 15 times larger than the potentiometer scale, part of this e.m.f. was compensated by a compensating system so that on the potentiometer's scale only the remainder of 10 mV was being read; thus the precision of the measurements was greatly improved.

The practical procedure was as follows: the cooling curves of the previously weighed pure solvent were first drawn, then small amounts of a different salt were introduced into the cell and the cooling curves for the various mixtures were taken. Very clearly marked points of inflexion were obtained. From the difference between the crystallization temperature of the pure solvent and that of the mixtures, the freezing point lowerings ($\Delta T$) were obtained for different molar fraction.

The experimental determinations for the system NaCl+KF have been effected in a platinum crucible and argon atmosphere.

The substances used were chemically pure. $PbCl_2$ was prepared from $Pb(NO_3)_2$ and HCl, both chemically pure. The substances were dried, fused and purified by bubbling gaseous acids through the melt.

## RESULTS AND DISCUSSION

### 1. *The system KCl + $PbCl_2$*

Table 1 gives the temperatures which mark the beginning of the crystallization of the mixture components. Figure 2 represents the fusion

*Table 1*

**Crystallization temperatures of the components of the mixture KCl+$PbCl_2$**

| $x_{KCl}$ | Temperature° | | |
|---|---|---|---|
| | Beginning of crystallization | eutectic | KCl + + melt$\rightleftarrows PbCl_2 . 2KCl$ |
| 0 | 496.5 | — | — |
| 0.1 | 472 | 415 | — |
| 0.2 | 428.7 | 417 | — |
| 0.23 | — | 420 | — |
| 0.3 | 432.4 | — | — |
| 0.335 | 433 | — | — |
| 0.4 | 427 | — | — |
| 0.48 | — | 407 | — |
| 0.485 | 416,2 | 405 | — |
| 0.5 | 428 | 407 | — |
| 0.6 | 476 | 405 | — |
| 0.62 | — | — | 485 |
| 0.65 | 528 | 406 | 483 |
| 0.7 | 579 | — | 483 |
| 0.8 | 669.6 | — | 492 |
| 0.9 | 730.3 | — | 486 |
| 1.0 | 770 | — | — |

diagram of the system KCl + $PbCl_2$ which is similar to the diagrams obtained by Treis[1] and Ugrai.[2]

As may be observed at the composition $x_{KCl} = 0.335$ the diagram shows a maximum which points out the formation of a chemical compound : $2PbCl_2.KCl$. The diagram presents also two eutectics : $E_1$ ($x_{KCl} = 0.23$) and $E_2$($x_{KCl} = 0.48$) as well as a point of incongruence ($x_{KCl} = 0.62$) corresponding to the compound $PbCl_2.2KCl$.

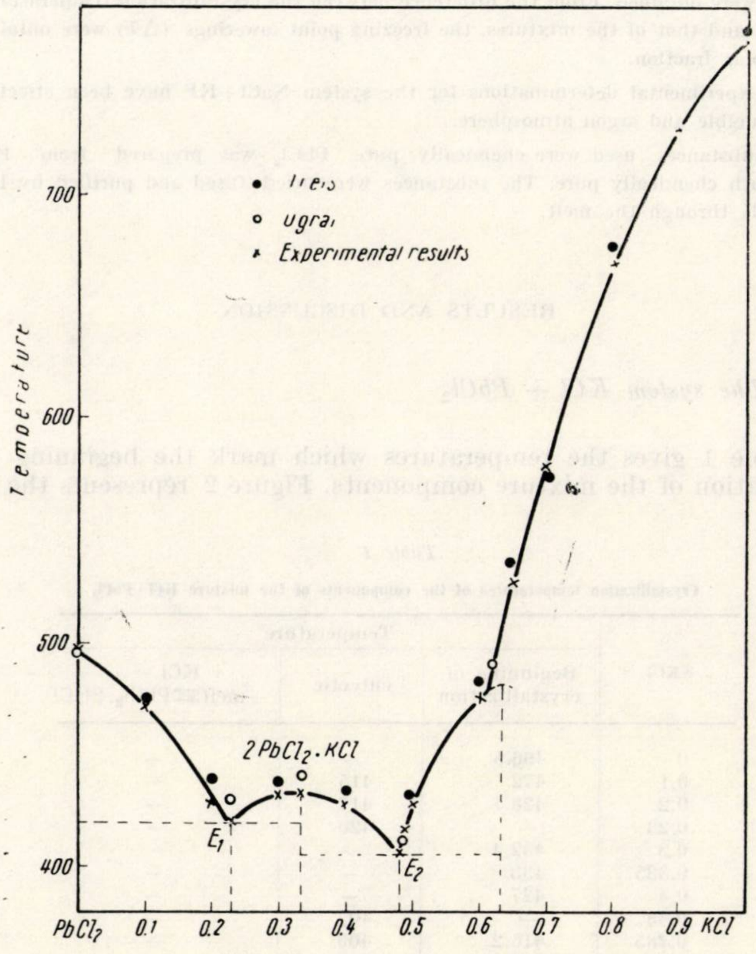


Fig. 2. – Fusion diagram of the system KCl + $PbCl_2$.

By using the latent heat of fusion of lead chloride and the molar heat capacity of table 2 and taking for θ the experimental value found we obtain, based on relation (1), the following equation for the activity of lead chloride

---

[1] K. Treis, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.*, **37**, 766 (1914).

[2] I. A. Ugrai and V. A. Satillo, *Zhur. fiz. Khim.*, **23**, 744 (1949).

$$\log a_{PbCl_2} = -303.2723\ T^{-1} + 2.5585 \log T - 6.99025 \tag{4}$$

*Table 2*

**Thermochemical data**

| Compound | $\Delta H_\theta$ cal/mol | $\theta$ (°K) | $c_p$ (s) | $c_p$ (l) |
|---|---|---|---|---|
| $PbCl_2$ | − 5300[3] | 769.5 | $15.96 + 8.0 \times 10^{-3}\ T$ | 27.20[4] |
| KCl | − 6340[6] | 1043 | $9.89 + 5.2 \times 10^{-3}\ T + \frac{0.77 \times 10^5}{T^2}$ [5] | 16[5] |

Using the thermochemical data indicated by Blander[5] and Dworkin and Bredig[6] we obtain for the thermodynamic activity of potassium chloride the following relation :

$$\log a_{KCl} = -1245.0933\ T^{-1} + 0.30981 \log T + 0.25867. \tag{5}$$

The system $PbCl_2 + KCl$ has been studied by Lantratov[7] by measurements of the e.m.f. on formation cells of the type :

$$Pb \mid PbCl_2\ (1,\ a_1,\ x_1) + KCl\ (1,\ a_2,\ x_2) \mid \text{graphite}\ Cl_2$$

and the results are given by the following relations :

$$E_0 = 1.2745 - 0.0005310\ (t - 500) \tag{6}$$

$$\begin{array}{ll} x_1 = 0.9\,; & E_1 = 1.275 - 0.515 \times 10^{-3}\ (t-500) \\ x_1 = 0.8\,; & E_1 = 1.2851 - 0.526 \times 10^{-3}\ (t-500) \\ x_1 = 0.7\,; & E_1 = 1.3019 - 0.545 \times 10^{-3}\ (t-500) \\ x_1 = 0.6\,; & E_1 = 1.3133 - 0.5365 \times 10^{-3}\ (t-500) \\ x_1 = 0.5\,; & E_1 = 1.3290 - 0.5216 \times 10^{-3}\ (t-500) \\ x_1 = 0.4\,; & E_1 = 1.3505 - 0.5144 \times 10^{-3}\ (t-500) \end{array} \tag{7}$$

In order to compare the results obtained by the cryoscopic and the potentiometric methods, the temperature correction from the crystallization temperature $T$ to the temperature $T_1$ has been made with the help of the following relation:

---

[3] H. Bloom and S. B. Tricklebank, *Austral. J. Chem.*, **19**, 187 (1966).

[4] O. Kubaschewski and E. LL. Evans, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, London, 1958, p. 321.

[5] M. Blander, "Molten Salt Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1964, p. 141.

[6] A. S. Dworkin and M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **64**, 269 (1960).

[7] M. F. Lantratov and A. F. Alabyshev, *Zhur. fiz. Khim.*, **26**, 263 (1953).

$$\log a_{1(T_1)} = \frac{T}{T_1}\log a_{1(T)} + \frac{n\mathcal{F}}{2.303\,R}(b_0 - b_1)\frac{T_1 - T}{T_1} \qquad (8)$$

where $b_0$ is the temperature coefficient of the e.m.f. of the cell with pure electrolyte and $b_1$ the same coefficient in the case of a mixture.

The results are presented in table 3. The $a_{KCl}$ determined cryoscopically has been compared with the $a_{KCl}$ computed by the Gibbs-Duhem relation from the $a_{PbCl_2}$ determined by the potentiometric method.

*Table 3*

**Thermodynamic activity and coefficients of activity of $PbCl_2$ and KCl in KCl + $PbCl_2$**

500°

| $x_{PbCl_2}$ | $a_{PbCl_2}$ |  | $\gamma_{PbCl_2}$ |  |
|---|---|---|---|---|
|  | From e.m.f. | From cooling curve rel. (8) | From e.m.f. | From cooling curve rel. (8) |
| 0.9 | 0.973 | 0.894 | 1.081 | 0.993 |
| 0.8 | 0.727 | 0.730 | 0.909 | 0.913 |

700°

| $x_{KCl}$ | $a_{KCl}$ |  | $\gamma_{KCl}$ |  |
|---|---|---|---|---|
|  | From e.m.f. | From cooling curve rel. (8) | From e.m.f. | From cooling curve rel. (8) |
| 0.9 | 0.89 | 0.886 | 0.994 | 0.984 |
| 0.8 | 0.76 | 0.730 | 0.958 | 0.913 |
| 0.7 | 0.62 | 0.523 | 0.884 | 0.754 |

In a previous work[8] it was shown that the cryoscopic method can be applied in general for the computation of the thermodynamic activity of mixtures which show "maxima". However, in the work cited, use has been made of cooling curves taken from the literature and which had not been determined with the accuracy required for thermodynamic calculations.

The results presented in table 3 show that by using precise cryoscopic measurements one may obtain a good agreement between thermodynamic activities as determined by e.m.f. measurements and those computed with the help of cooling curves. In the case of systems with simple eutectics such a comparative study has been reported in previous papers.[9–11]

---

[8] S. STERNBERG and D. I. MARCHIDAN, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. Rom.*, **9**, 653 (1961).

[9] I. G. MURGULESCU and S. STERNBERG, *Rev. Roumaine Chim.*, **2**, 251 (1957).

[10] I. G. MURGULESCU and S. STERNBERG, *Rev. Roumaine Chim.*, **3**, 55 (1958).

[11] S. STERNBERG, *Rev. Roumaine Chim.*, **3**, 77 (1958).

## 2. *Diluted solutions of fused salts with a common ion*

Table 4 gives the results obtained with diluted solutions of NaCl, KCl, RbCl and CsCl in $PbCl_2$ and table 5 those obtained with diluted solutions of $PbCl_2$ and KCl in NaCl.

Figures 3 and 4 give the coefficients $\nu$ and figure 5 the activity coefficients of the solvent lead chloride, computed from relation (1).

The values, both of $\nu$ and of $\gamma$, show deviations from the ideal behaviour which become increasingly large as we pass from Na to Cs. The cooling curves of these mixture are given in figure 6.

As may be seen, the system $PbCl_2 + NaCl$ forms a simple eutectic, while the other three systems form chemical compounds whose stability increases together with the radius of the alkaline ion.

It is generally admitted for fused salts that for a molar fraction greater than 0.9 the solutions have an ideal behaviour. However, our experiments have shown that the deviations from the ideal behaviour of the solvent ($\gamma_1$) can be detected at small dilutions too.

For instance there is a marked difference between the system $PbCl_2 + CsCl$ and $PbCl_2 + RbCl$ showing large deviations from the ideal behaviour, and the other systems which in diluted solutions show a quasi-ideal behaviour.

It may be that the complex compound $PbCl_3Cs$ is considerably mor stable in the liquid state than combinations of lead chloride with the other alkalic metals. This behaviour is indicated also by the cooling curves : the system $PbCl_2 + CsCl$ shows the existence of very distinct "sharp" maxima ; it is known that the existence of such "sharp" maxima is an indication that the corresponding complex combinations are stable also in the liquid phase.

It should be mentioned also that in all four cases investigated the magnitude $\nu$ approaches unit when the molar fraction of the dissolved substance approaches zero.

If, on dissolving a molecule of MeCl in $PbCl_2$ a complex combination occurs according to one of the following schemes

$$2\,PbCl_2 + MeCl \rightleftarrows Pb_2Cl_5^- + Me^+ \qquad \text{(a)}$$

$$PbCl_2 + MeCl \leftrightarrows PbCl_3^- + Me^+ \qquad \text{(b)}$$

$$PbCl_2 + {}_2MeCl \rightleftarrows PbCl_4^{2-} + {}_2Me^+ \qquad \text{(c)}$$

then the value of $\nu$ should be 2 in the case of reactions (a) and (b) and 1.5 for reaction (c).

The fact that the experimental value of $\nu$ is equal to unit may be explained by a complete dissociation of the complex ion at infinite dilution.

*Table 4*

**Crystallization temperatures and freezing point lowerings in $PbCl_2$ (solvent)**

| | $x_{PbCl_2}$ | 0.99 | 0.98 | 0.97 | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.93 | 0.92 | 0.91 | 0.90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NaCl in $PbCl_2$ | $T$(°K) | 767.6 | 765.5 | 763.3 | 761.0 | 758.5 | 756.0 | 753.5 | 750.9 | 748.0 | 745.1 |
| | $\Delta T$ | 1.9 | 4 | 6.2 | 8.5 | 11 | 13.5 | 16 | 18.6 | 21.5 | 24.4 |
| KCl in $PbCl_2$ | $T$(°K) | 767.3 | 764.8 | 762.4 | 760.3 | 758.1 | — | — | — | — | 745 |
| | $\Delta T$ | 2.2 | 4.7 | 7.1 | 9.2 | 11.4 | — | — | — | — | 24.5 |
| RbCl in $PbCl_2$ | $T$(°K) | 767 | 764.5 | 762 | 759.4 | 756.5 | 753.3 | 749.6 | — | — | — |
| | $\Delta T$ | 2.5 | 5 | 7.5 | 10.1 | 13 | 16.2 | 19.9 | — | — | — |
| CsCl in $PbCl_2$ | $T$(°K) | 767.7 | 765.2 | 762.2 | 758.9 | 755.4 | 751.8 | 748.0 | 743.8 | 739.9 | 736 |
| | $\Delta T$ | 1.8 | 4.3 | 7.3 | 10.6 | 14.1 | 17.7 | 21.5 | 25.7 | 29.6 | 33.5 |
| NaBr in $PbCl_2$ | $T$ (°K) | 767.4 | 765 | 762.4 | 759.4 | 756.4 | 753.2 | 749.6 | 746.0 | 742.2 | 739.1 |
| | $\Delta T$ | 2.1 | 4.5 | 7.1 | 10.1 | 13.1 | 16.3 | 19.9 | 23.5 | 27.3 | 30.4 |
| KBr in $PbCl_2$ | $T$(°K) | 766.7 | 763.8 | 760.9 | 757.6 | 754.4 | 751.0 | 747.3 | 743.5 | 739.5 | 735 |
| | $\Delta T$ | 2.8 | 5.7 | 8.6 | 11.9 | 15.1 | 18.5 | 22.2 | 26.0 | 30.0 | 34.5 |

*Table 5*

**Crystallization temperatures and freezing point lowerings in NaCl (solvent)**

| | $x_{NaCl}$ | 1 | 0.99 | 0.98 | 0.97 | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.93 | 0.92 | 0.91 | 0.90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KCl in NaCl | $T$(°K) | 1073 | 1070 | 1066.9 | 1063.8 | 1060.7 | 1057.5 | 1054.3 | 1051.2 | — | — | — |
| | $\Delta T$ | — | 3.0 | 6.1 | 9.2 | 12.3 | 15.5 | 18.7 | 21.8 | — | — | — |
| $PbCl_2$ in NaCl | $T$ (°K) | 1073 | 1069.5 | 1065.6 | 1061.7 | 1057.6 | 1053.2 | — | — | — | — | — |
| | $\Delta T$ | — | 3.5 | 7.4 | 11.3 | 15.4 | 19.8 | — | — | — | — | — |
| KBr in NaCl | $T$ (°K) | 1073 | 1068.8 | 1064.4 | 1059.7 | 1055.4 | 1051.2 | 1047.0 | 1042.9 | 1038.9 | 1034.7 | — |
| | $\Delta T$ | — | 4.2 | 8.6 | 13.3 | 17.6 | 21.8 | 26.0 | 30.1 | 34.1 | 38.3 | — |
| $PbBr_2$ in NaCl | $T$(°K) | 1073 | 1066.75 | 1060.9 | 1055.2 | 1049.8 | 1044.7 | 1039.5 | 1034.2 | 1028.75 | 1024 | 1019 |
| | $\Delta T$ | — | 6.25 | 12.1 | 17.8 | 23.2 | 28.3 | 33.5 | 38.8 | 44.25 | 49 | 54 |
| KF in NaCl | $x_{NaCl}$ | 1 | 0.9798 | | 0.9602 | | 0.9388 | | 0.9217 | | 0.8995 | |
| | $T$(°K) | 1073 | 1059 | | 1045.8 | | 1030.5 | | 1017.8 | | 1001.3 | |
| | $\Delta T$ | — | 14 | | 27.2 | | 42,5 | | 55.2 | | 71.7 | |

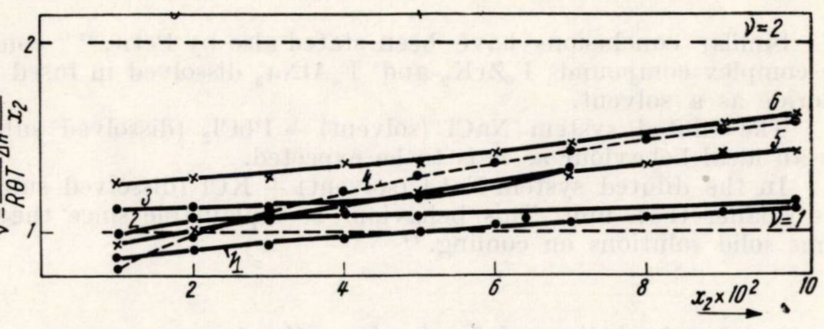


Fig. 3. — Variation of the ν coefficients *versus* the molar fraction :
*1*, NaCl in $PbCl_2$; *2*, KCl in $PbCl_2$; *3*, RbCl in $PbCl_2$; *4*, CsCl in $PbCl_2$; *5*, NaBr in $PbCl_2$; *6*, KBr in $PbCl_2$.

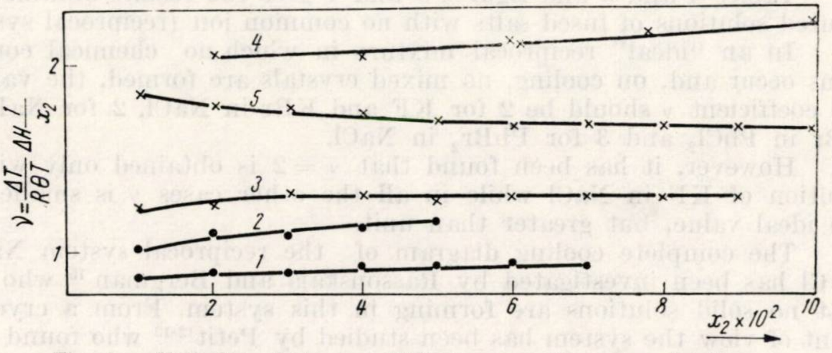
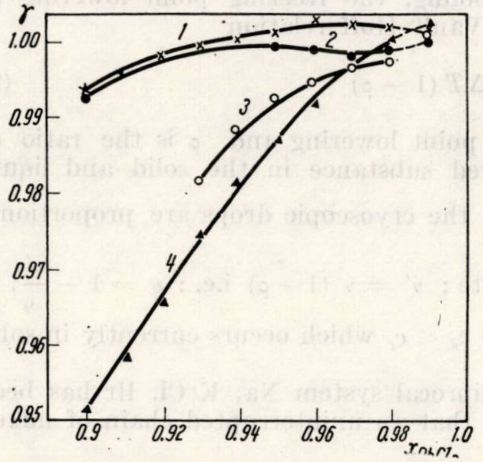


Fig. 4. — Variation of the ν coefficients *versus* the molar fraction :
*1*, KCl in NaCl; *2*, $PbCl_2$ in NaCl; *3*, KBr in NaCl; *4*, KF in NaCl; *5*, $PbBr_2$ in NaCl.



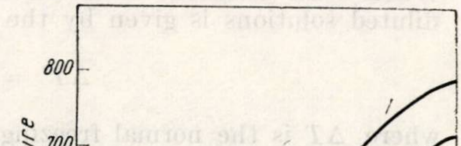


Fig. 5. — Variation of activity coefficients of the $PbCl_2$ solvent computed from relation (1) :
*1*, $PbCl_2$+NaCl; *2*, $PbCl_2$+KCl; *3*, $PbCl_2$+RbCl; *4*, $PbCl_2$+CsCl.

Fig. 6. — Fusion diagrams of the systems :
*1*, $PbCl_2$+NaCl; *2*, $PbCl_2$+RbCl; *3*, $PbCl_2$+CsCl.

Similar conclusions have been stated also by Petit, [12,13] concerning the complex compounds $F_6ZrK_2$ and $F_6AlNa_3$ dissolved in fused sodium chloride as a solvent.

The diluted system NaCl (solvent) + $PbCl_2$ (dissolved substance) has an ideal behaviour as it is to be expected.

In the diluted system NaCl (solvent) + KCl (dissolved substance), $\nu$ is smaller than unit. This behaviour is explainable since the system forms solid solutions on cooling. [14]

### 3. *Diluted solutions of fused salts without a common ion*

Tables 4 and 5 and figures 3 and 4 give the results obtained with diluted solutions of fused salts with no common ion (reciprocal systems).

In an "ideal" reciprocal mixture in which no chemical combinations occur and, on cooling, no mixed crystals are formed, the values of the coefficient $\nu$ should be 2 for KF and KBr in NaCl, 2 for NaBr and KBr in $PbCl_2$ and 3 for $PbBr_2$ in NaCl.

However, it has been found that $\nu = 2$ is obtained only with the solution of KF in NaCl while in all the other cases $\nu$ is smaller than the ideal value, but greater than unit.

The complete cooling diagram of the reciprocal system Na, K || F, Cl has been investigated by Rassonskaia and Bergman [15] who found that no solid solutions are forming in this system. From a cryoscopic point of view the system has been studied by Petit[12,13] who found $\nu = 2$.

It is very likely that for the other systems the deviations of $\nu$ from the "ideal" values are caused by the formation of solid solutions. When solid solutions form on cooling, the freezing point lowering in diluted solutions is given by the Van't Hoff relation

$$\Delta T' = \Delta T\,(1 - \rho) \qquad (9)$$

where $\Delta T$ is the normal freezing point lowering and $\rho$ is the ratio of the concentrations of the dissolved substance in the solid and liquid phase $\rho = \frac{c_s}{c_l}$ respectively. Since the cryoscopic drops are proportional to the coefficients $\nu$ we can write : $\nu' = \nu\,(1 - \rho)$ i.e. : $q = 1 - \frac{\nu'}{\nu}$. If $\nu' < \nu$ it follows that $\rho < 1$ hence $c_s < c_l$ which occurs currently in solid solutions with "minima".

The cooling curve of the reciprocal system Na, K||Cl, Br has been studied by Radiscev [16] who found that an uninterrupted chain of mixed

---

[12] G. Petit and C. Bourlange, *Compt. rend.*, **237**, 457 (1953).

[13] G. Petit, "La cryométrie à haute température et ses applications", Masson C$^{ie}$ éditeurs, Paris, 1965, p. 66.

[14] G. A. Buhalova and A. G. Bergman, *Zhur. priklad. Khim.*, **28**, 1266 (1955).

[15] I. S. Rassonskaia and A. G. Bergman, *Zhur. obshchei, Khim.*, **23**, 14 (1953).

[16] V. P. Radiscev, *Zhur. obshchei Khim*, **5**, 455 (1935).

crystals forms on crystallization. This explains why in the diluted system NaCl (solvent) + KBr (dissolved substance) one obtains $\nu = 1.15$ instead of $\nu = 2$.

The system Pb, K || Br, Cl has been investigated by Bostandjian and Iliasov [17] who have found that solid solutions of $PbCl_2 + PbBr_2$ are formed on cooling solutions rich in $PbCl_2$ or $PbBr_2$, while in the range of solutions rich in KCl or KBr, solid solutions of KCl + KBr are formed.

To our knowledge the reciprocal system Pb, Na || Cl, Br has not yet been studied. However, since the binary systems $PbCl_2 + PbBr_2$ and NaBr + NaCl do form solid solutions, it may be assumed that the behaviour of this system will be similar to that of the system Pb, K || Cl, Br.

Consequently it may be assumed that in diluted solutions of $PbBr_2$ + NaCl, solid solutions of NaBr + NaCl are formed, thus explaining the drop in the value of $\nu$ from 3 down to 1.8; similarly in diluted solutions of NaBr or KBr in $PbCl_2$ (solvent), solid solutions of $PbCl_2 + PbBr_2$ are formed on cooling, thus explaining the value of $\nu$ which is 1, respectively 1.25, instead of 2.

---

[17] A. K. Bostandjian, I. I. Iliasov and A. G. Bergman, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 2079 (1959).

Revue Roumaine de Chimie **13** 1567–1575 (1968)

# ELECTRICAL CONDUCTANCE OF BINARY MIXTURES OF MOLTEN SALTS WITH COMMON CATION. II

ŞTEFANIA ZUCA and M. OLTEANU

Institute of Physical Chemistry of the Academy

Bucharest, str. Galaţi, 31

*Received April 19, 1968*

The electrical conductance and density for the : Me(Cl–Br), Me(Br–I), Me (Cl–I) systems, where Me = Rb and Cs are reported for a temperature range of about 200° above melting point. The conductance isotherms present negative deviations from additivity, which increase in the same proportion as the difference between uncommon anions radii increases and the size of common cation decreases. This interdependence can be expressed by the following quantitative relation $\Delta\lambda = f(t)\,\frac{r_1-r_2}{r_c}\,x_1x_2$, which proves that the changes occurring in the electrical conductance arise from the changes of Coulomb interaction and polarizing action by mixing.

Electrical conductance has successfully been used as a method of structural investigation of molten binary mixtures. With this view in mind, a systematic investigation on the conductance of binary mixtures of alkali halides with common cation was previously [1] started. Carrying on this study, we report now the results concerning the conductance and the density of the following systems : Rb(Cl–Br) ; Rb(Br–I) ; Rb(Cl–I) ; Cs (Cl–Br) ; Cs(Br–I) ; Cs(Cl–I).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The experimental assembly for density and conductance measurements, as well as the preparation of the pure molten salts and of their mixtures, was described in our previous papers.[1,2]

The density and the specific conductance of various single salts and their mixtures were measured, in general, in a temperature range of about 200° above their melting point.

---

[1] Şt. Zuca and Ionescu Vasu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1285 (1967).

[2] I. G. Murgulescu and Şt. Zuca, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 227 (1959).

The experimental results are very accurately represented, from a few degree above melting point to the highest temperature at which measurements were made, by the following equations:

$$d = a - bt \tag{1}$$

$$\lambda = A\,e^{-E_\lambda/RT} \tag{2}$$

where $d$ is the density in g/cm$^3$, $\lambda$ is the equivalent conductance in ohm$^{-1}$ cm$^2$, $t$ and $T$ the temperature in Celsius and Kelvin degrees, $E$ the activation energy of electrical conductance in cal/mol, and $a$, $b$, $A$ are characteristic constants for any given salt or mixture. Numerical values of the constants $a$, $b$, $A$ and $E_\lambda$ derived by the least squares method, are listed in tables 1–6 along with the applicable temperature range. These equations were used for the subsequent calculations.

*Table 1*

**System RbCl-RbBr**

| $X_{RbCl}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.8537 | 0.8514 | 740-960 | 5.459 | 3.714 | 740-920 |
| 0.75 | 3.0191 | 0.9141 | 700-860 | 5.442 | 3.794 | 700-910 |
| 0.5 | 3.1407 | 0.9478 | 700-855 | 5.128 | 3.735 | 700-905 |
| 0.25 | 3.3062 | 1.0141 | 685-875 | 4.747 | 3.640 | 700-900 |
| 0 | 3.4449 | 1.0704 | 700-870 | 4.698 | 3.670 | 690-880 |

*Table 2*

**System RbBr-RbI**

| $X_{RbBr}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.4449 | 1.0704 | 700-870 | 4.698 | 3.670 | 690-880 |
| 0.75 | 3.4865 | 1.0909 | 680-840 | 4.569 | 3.633 | 700-900 |
| 0.5 | 3.4990 | 1.0517 | 675-850 | 4.487 | 3.594 | 660-915 |
| 0.25 | 3.5065 | 1.0233 | 700-850 | 4.454 | 3.543 | 680-880 |
| 0 | 3.6494 | 1.1613 | 670-850 | 4.858 | 3.690 | 660-830 |

*Table 3*

**System RbCl-RbI**

| $X_{RbCl}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.8537 | 0.8514 | 740-960 | 5.459 | 3.714 | 740-920 |
| 0.75 | 3.1143 | 0.9743 | 670-875 | 5.438 | 3.838 | 680-870 |
| 0.5 | 3.3020 | 1.0183 | 670-875 | 4.998 | 3.727 | 700-870 |
| 0.25 | 3.5160 | 1.1288 | 680-860 | 4.681 | 3.619 | 700-870 |
| 0 | 3.6494 | 1.1613 | 670-850 | 4.858 | 3.690 | 660-830 |

*Table 4*

**System CsCl-CsBr**

| $X_{CsCl}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.5023 | 1.0849 | 660-810 | 6.061 | 3.964 | 670-875 |
| 0.75 | 3.6345 | 1.1506 | 680-850 | 5.681 | 3.940 | 690-880 |
| 0.5 | 3.7288 | 1.1692 | 660-800 | 5.250 | 3.875 | 680-870 |
| 0.25 | 3.8072 | 1.1755 | 660-800 | 4.955 | 3.840 | 670-855 |
| 0 | 3.8971 | 1.1952 | 660-820 | 4.895 | 3.886 | 670-860 |

*Table 5*

**System CsBr-CsI**

| $X_{CsBr}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.8971 | 1.1952 | 660-810 | 4.895 | 3.886 | 670-860 |
| 0.75 | 3.9441 | 1.2334 | 670-865 | 4.518 | 3.737 | 675-845 |
| 0.5 | 3.9456 | 1.2303 | 680-860 | 4.557 | 3.766 | 675-845 |
| 0.25 | 3.9715 | 1.2501 | 680-860 | 4.575 | 3.776 | 675-830 |
| 0 | 3.9911 | 1.2568 | 670-810 | 4.532 | 3.763 | 670-875 |

*Table 6*

**System CsCl-CsI**

| $X_{CsCl}$ | $a$ | $b \times 10^3$ | Temperature range °C | $A \times 10^{-2}$ | $E_\lambda$ kcal/mol | Temperature range °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.5023 | 1.0849 | 660-810 | 6.061 | 3.964 | 670-875 |
| 0.75 | 3.6684 | 1.1670 | 690-860 | 5.629 | 3.975 | 660-830 |
| 0.5 | 3.7838 | 1.1823 | 690-855 | 4.998 | 3.850 | 675-835 |
| 0.25 | 3.8923 | 1.2283 | 665-855 | 4.889 | 3.881 | 660-840 |
| 0 | 3.9911 | 1.2568 | 670-810 | 4.532 | 3.763 | 670-875 |

A comparison with the most recently reported data[3] on single salts shows that the agreement is very good for the density data, the differences do not exceed ± 0.2%, whereas for the conductance data the agreement is very poor, the differences reaching 15% for CsI. Figure 1 illustrates our data on six pure rubidium and caesium halides and their comparison with Janz's data.

It must be mentioned that the experimental values of specific conductance, were obtained, with different salt melts, purified by various methods, as well as with different cell types. Rubidium and caesium halides were B.D.H. reagents not less than 99% purity.

The isotherms of molar volume and of equivalent conductance at 850° plotted against mole fraction are shown in figures 2, 3 and 4, 5 respectively. The molar volume of these mixtures indicates (figs. 2 and 3) a

---

[3] G. J. Janz, "Molten Salts Handbook", Academic Press, New York, London, 1967, p. 39, 290.

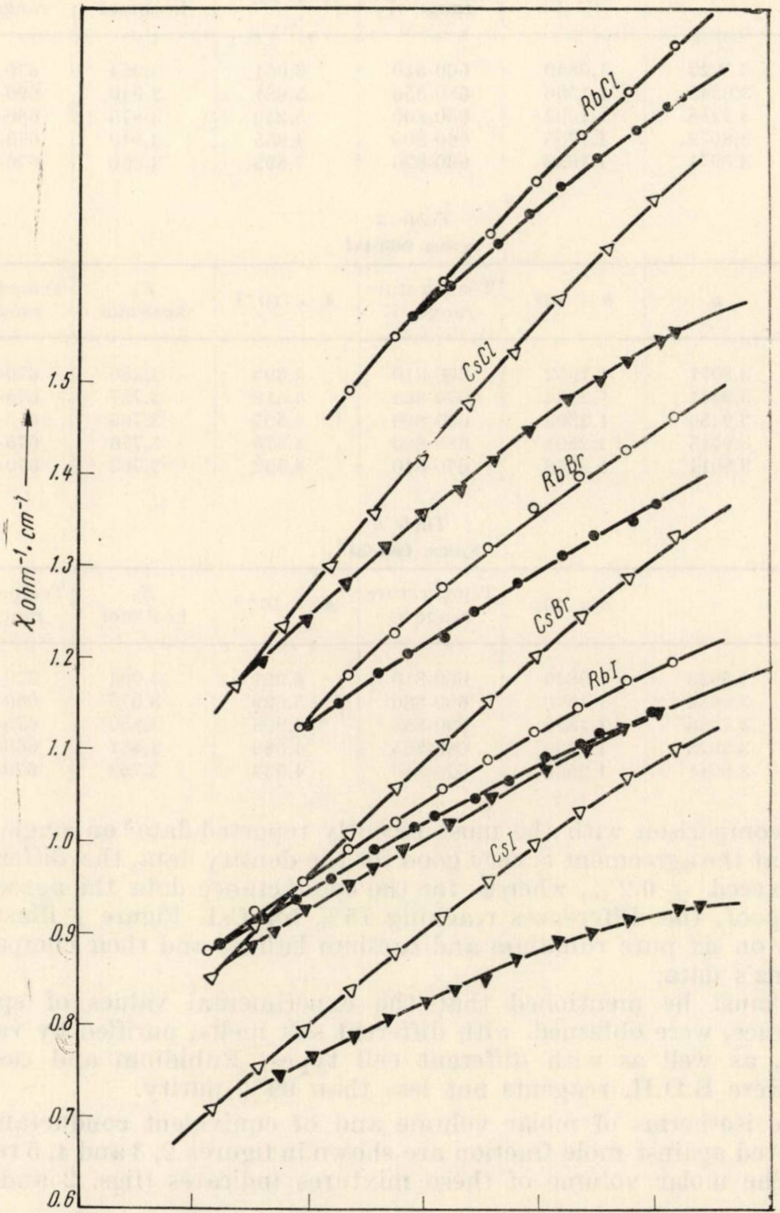


Fig. 1. — Specific conductance of rubidium and caesium halides ; open symbol — Janz's data ; full symbol — our data.

good agreement with the additivity of molar composition within 0.5%, while the isotherms of equivalent conductance (figs. 4 and 5) show negative deviations from additivity. As a matter of fact, it has already been stated, [1] that a simple molar or equivalent additivity relationship for the conductance of the mixture, i.e.

$$\lambda_c = x_1\lambda_1 + x_2\lambda_2 \tag{3}$$

is rather an exception than a general case.

The validity of Markov's [4] equation:

$$\lambda_M = x_1^2\lambda_1 + x_2^2\lambda_2 + 2x_1x_2\lambda_2 \tag{4}$$

was proved for the present binary systems. We recall that equation (4) follows directly from a consideration of the "arrangements" arising in a mixture of two salts and a knowledge of electrical conductance of single salt melts. Its theoretical foundation was given in our previous paper. [1] The results of calculations at 850° are summarized in table 7. In order to compare the ability of both equations (3) and (4) to predict the experimental data, table 7 gives also the values $\lambda_c$ as well as the deviations, in %, of the observed electrical conductance from both additivity and Markov's equations.

*Table 7*

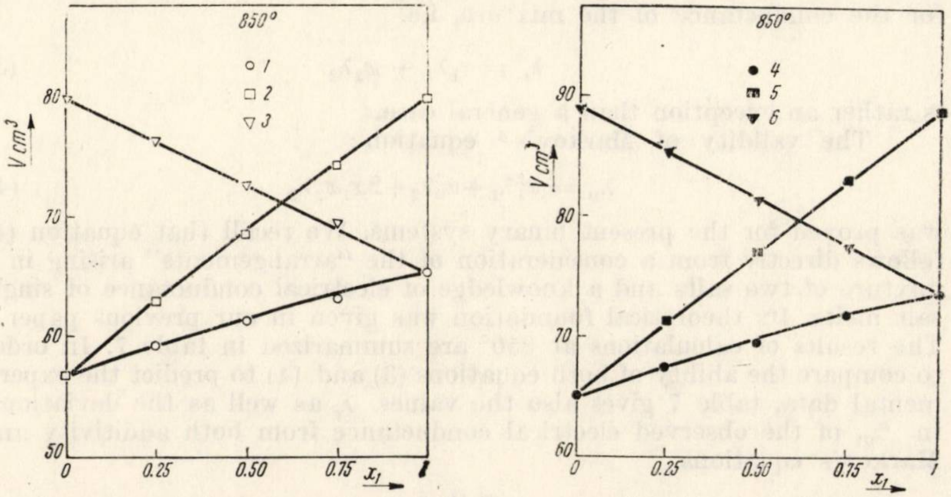
**Electrical conductance; additivity and Markov calculations for alkali halides mixtures at 850°**

| System | $x_1$ | $\lambda_m$ | $\lambda_c$ | $\lambda_M$ | $100\frac{\lambda_m-\lambda_M}{\lambda_m}$ | $100\frac{\lambda_m-\lambda_c}{\lambda_m}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb (Cl-Br) | 0.75 RbCl | 97.97 | 98.77 | 96.43 | +1.6 | −0.8 |
| | 0.5 | 94.32 | 95.66 | 92.54 | +1.9 | −1.4 |
| | 0.25 | 91.60 | 92.55 | 90.20 | +1.5 | −1.0 |
| Rb (Br-I) | 0.75 RbBr | 88.45 | 89.98 | 89.56 | −1.2 | −1.7 |
| | 0.5 | 88.43 | 90.54 | 89.98 | −1.8 | −2.4 |
| | 0.25 | 89.82 | 91.10 | 90.68 | −0.9 | −1.4 |
| Rb (Cl-I) | 0.75 RbCl | 95.51 | 99.33 | 97.41 | −1.9 | −4.0 |
| | 0.5 | 92.74 | 96.77 | 94.21 | −1.6 | −4.7 |
| | 0.25 | 91.21 | 94.21 | 92.29 | −1.2 | −3.3 |
| Cs(Cl-Br) | 0.75 CsCl | 95.75 | 96.92 | 93.82 | +2.0 | −1.2 |
| | 0.5 | 91.12 | 92.79 | 88.66 | +2.8 | −1.8 |
| | 0.25 | 87.37 | 88.66 | 85.56 | +2.1 | −1.5 |
| Cs (Br-I) | 0.75 CsBr | 83.46 | 84.08 | 83.74 | −0.3 | −0.7 |
| | 0.5 | 82.51 | 83.63 | 83.18 | −0.8 | −1.4 |
| | 0.25 | 83.02 | 83.18 | 82.84 | −0.2 | −0.2 |
| Cs(Cl-I) | 0.75 CsCl | 93.36 | 96.47 | 93.03 | +0.3 | −3.3 |
| | 0.5 | 87.59 | 91.89 | 87.31 | +0.3 | −4.6 |
| | 0.25 | 84.64 | 87.31 | 83.87 | +0.9 | −3.2 |

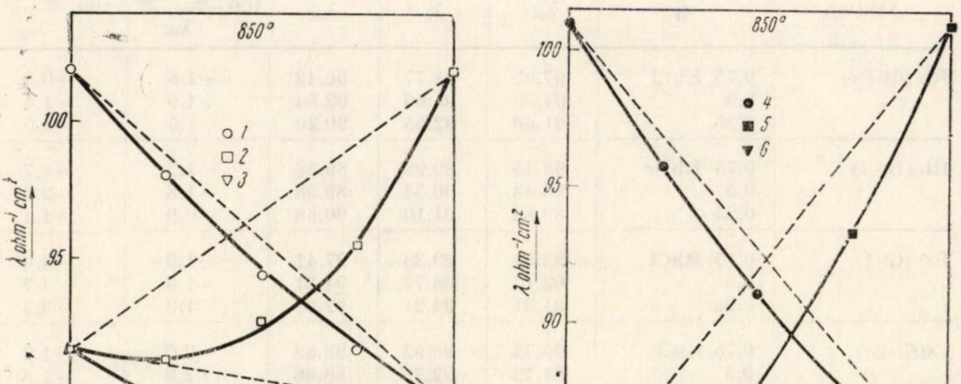
---

[4] B. F. Markov and L. A. Sumina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **110**, 411 (1956); *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 1767 (1957).

The data registered in table 7, show that the deviations from equation (4) are of about 2 % and therefore according to Markov's interpretation these binary systems behave analogously with the simple melts.



Figs. 2 and 3. — Isotherms of molar volume at 850° of Rb ($X_1 - X_2$) and Cs($X_1 - X_2$) systems. 1, Rb (Cl—Br) ; 2, Rb (Cl—I) ; 3, Rb (I—Br) ; 4, Cs (Cl—Br) ; 5, Cs (Cl—I) ; Cs (I—Br).



Figs. 4 and 5. — Isotherms of equivalent conductance at 850° of Rb ($X_1 - X_2$) and Cs ($X_1 - X_2$) systems. 1, Rb (Cl—Br) ; 2, Rb (I—Cl) ; 3, Rb (I—Br) ; 4, Cs (Cl—Br) ; 5, Cs (I—Cl) ; 6. Cs(I—Br).

At the same time it appears from table 7 that the deviations from eq. (3) are larger and go increasinly toward $Me(Cl-Br) < Me(Br-I) <$

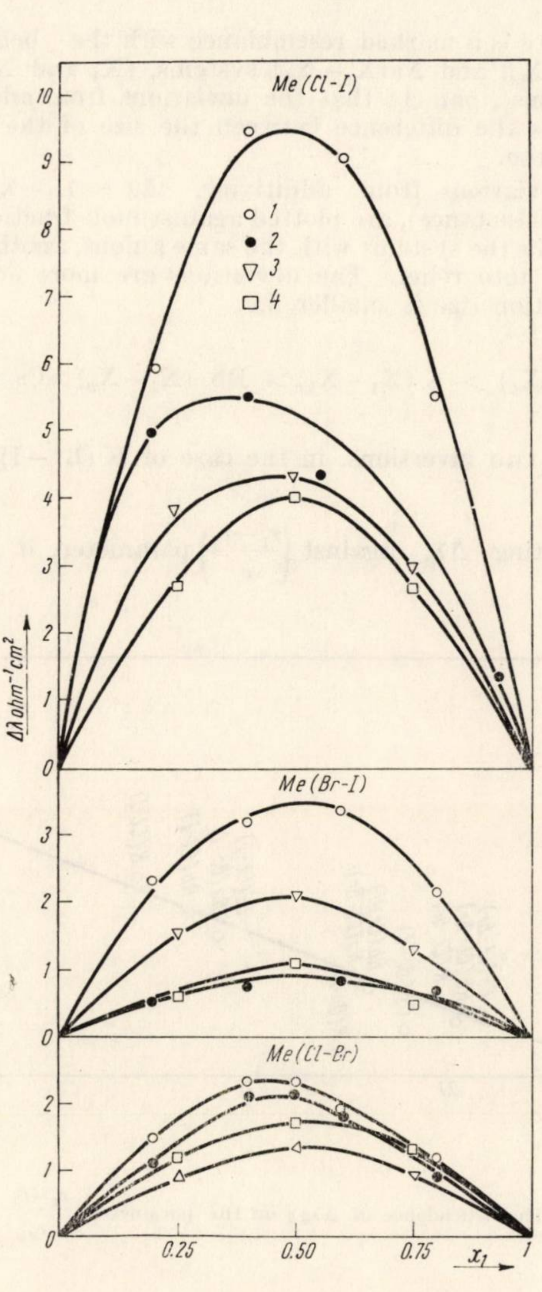


Fig. 6. — The deviation from additivity Δλ plotted versus mole fraction at 850°. 1, Na($X_1-X_2$) ; 2, K ($X_1-X_2$) ; 3, Rb ($X_1-X_2$) ; 4, Cs($X_1-X_2$).

Me (Cl—I). There is a marked resemblance with the behaviour observed for the K($X_1$—$X_2$) and Na($X_1$—$X_2$) systems, ($X_1$ and $X_2$ stand for the uncommon anions), namely that the deviations from additivity increase in proportion as the difference between the size of the two uncommon ions increases too.

If the deviations from additivity, $\Delta\lambda = \lambda_c - \lambda_m$ ($\lambda_m$ denoting the observed conductance), are plotted against mole fraction as in figure 6, grouping together the systems with the same anions, another characteristic fact is brought into relief. The deviations are more accentuated especially as the cation size is smaller, i.e.

$$\mathrm{Na}\,(X_1-X_2) > \mathrm{K}\,(X_1-X_2) > \mathrm{Rb}\,(X_1-X_2) > \mathrm{Cs}\,(X_1-X_2).$$

There are only two inversions, in the case of K (Br—I) and Cs(Cl—Br) systems.

When plotting $\Delta\lambda_{0.5}$ against $\left(\frac{r_1-r_2}{r_c}\right)$ parameter, it is possible, making allowance for the experimental error in $\Delta\lambda$, to draw a straight line through the obtained points and the origin of the coordinate system. Therefore the degree of the deviation of the electrical conductance from additivity, corresponds to the ratio of the difference ($r_1$—$r_2$) between the anionic radii to the cationic radius ($r_c$). Figure 7 shows the

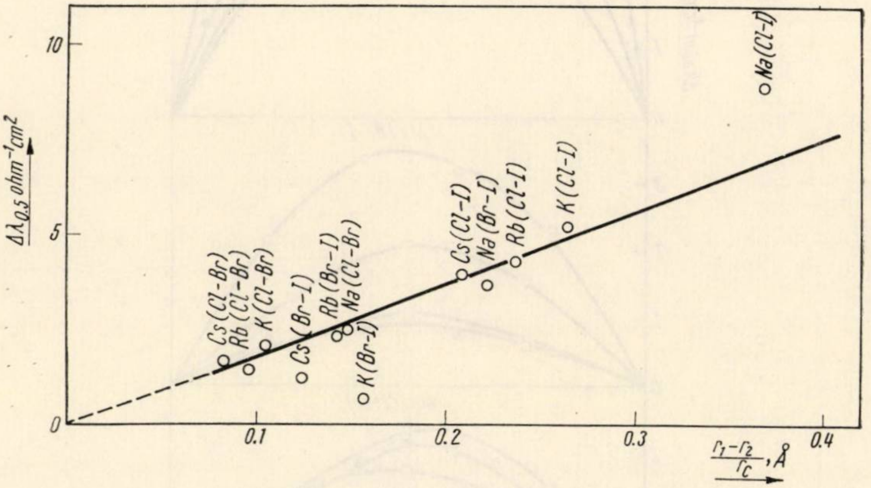


Fig. 7. — The dependence of $\Delta\lambda_{0.5}$ on the parameter $\frac{r_1-r_2}{r_c}$ at 850°.

results for equimolecular mixtures at 850 °. It proves that the following quantitative relation is available :

$$\Delta \lambda = f(t) \frac{r_1 - r_2}{r_c} x_1 x_2 \qquad (5)$$

where $f(t)$ stands for a negative function of temperature.

Consequently, we consider, that the deviations from additivity of electrical conductance result from some interaction between $X_1^-$ and $X_2^-$ ions (Coulomb interaction), as well as from the polarization of the $X_1^-$ and $X_2^-$ ions by the common cation $Me^+$. The stronger the ionic interaction, the larger the difference between the ion size and their polarizability. To follow easier this evolution of ionic interactions in the studied systems, table 8 gives the ionic radii and polarizability for alkaline and halogen ions. The ionic radii were taken from Pauling[5] and ionic polarizability from Kordes.[6]

*Table 8*

**Ionic radii (Å) and ionic polarizability ($10^{-24}$ cm$^3$)**

| Ion | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | 0.95 | 1.33 | 1.48 | 1.69 | 1.81 | 1.96 | 2.20 |
| $\alpha$ | 0.23 | 0.78 | 1.26 | 2.15 | 2.72 | 3.80 | 5.91 |

As a consequence of ionic interactions, the ions displacement under the influence of the external electrical field in the mixture is no longer the same as in the single salt. Thus the changes occurring both in the Coulombic energy and in the energy of polarization influence the ionic mobility and therefore the electrical conductance of the mixture. The effect is the more marked as the ionic size and polarizability are greater, as illustrated in figures 6 and 7.

---

[5] L. Pauling, " The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1948.

[6] E. Kordes, *Z. Electrochem.*, **59**, 551 (1955).

results for equimolar mixtures at 800° C it proves that the following quantitative relation is available:

$$\Delta \varkappa = f(T)\,\frac{r_{X''}-r_{X'}}{r}\,\alpha_{X''} \qquad (9)$$

where f(T) stands for a negative function of temperature.

Consequently, we consider that the deviations from additivity of electrical conductance result from some interaction between X' and X'' ions (Coulomb interaction), as well as from the polarization of the X' and X'' ions by the common cation Me⁺. The stronger the ionic interaction, the larger the difference between the ion size and their polarizability. To follow easier this evolution of ionic interactions in the studied systems, table 2 gives the ionic radii and polarizability for alkaline and halogen ions. The ionic radii were taken from Pauling[7] and ionic polarizability from Kordes.[8]

Table 2

Ionic radii (Å) and ionic polarizability ($10^{-24}$ cm$^3$)

| Ion | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| r | 0.95 | 1.33 | 1.48 | 1.69 | 1.81 | 1.95 | 2.20 |
| α | 0.29 | 0.78 | 1.29 | 2.45 | 3.72 | [illegible] | [illegible] |

As a consequence of ionic interactions, the ions displacement under the influence of the external electrical field in the mixture is no longer the same as in the single salt. Thus the changes occurring both in the Coulomb energy and in the energy of polarization influence the ionic mobility and therefore the electrical conductance of the mixture. The effect is the more marked as the ionic size and polarizability are greater, as illustrated in figures 6 and 7.

---

[7] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1948.

[8] E. Kordes, Z. Anorg. Chem., [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1577–1580 (1968)

# GAS CHEMISORPTION ON FERROMAGNETIC POWDER. III[1]

## CARBON MONOXIDE FERRITE SYSTEM

T. CHIRULESCU and E. SEGAL

Institute of Physical Chemistry of the Academy

Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

*Received March 4, 1968*

**The change in the magnetization of some perminvar ferrites under the influence of carbon monoxide chemisorption at room and liquid nitrogen temperatures is studied. An interpretation of the results is also proposed.**

In the present paper the magnetization modifications of some perminvar ferrites induced by carbon monoxide chemisorption at 296°K and 77 °K are studied. The d.c. permeameter method [2,3] was used. In previous papers, we put in evidence the collective paramagnetism[4,5] of these ferrites at room temperature. [1]

## EXPERIMENTAL

The experimental device was described in a previous paper. [6] The carbon monoxide was obtained by thermal decomposition of *p.a.* calcium oxalate, which has been outgassed in vacuum. A liquid nitrogen trap was used to remove the carbon dioxide.

By using a polystyrene cylindrical flask with liquid nitrogen between the primary coil and the permeameter measuring coils, the measurements were performed at liquid nitrogen temperature.

In order to reach the thermal equilibrium easily and to avoid the temperature gradient in the sample, we used a smaller quantity of ferrite (about 3–5 g) than in room temperature experiments. We used five unsintered ferrites of perminvar type.

---

[1] T. CHIRULESCU and E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1295 (1967).

[2] P. W. SELWOOD, "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York and London, 1962, p. 89.

[3] T. CHIRULESCU and E. SEGAL, Studii şi cercetări Chim. Acad., **14**, 563 (1966).

[4] C. P. BEAN and I. S. JACOBS, in "Magnetism", (G. T. RADO and H. SUHL, eds.), Academic Press, New York and London, 1963, vol. 3, p. 271.

[5] T. CHIRULESCU, under press.

[6] T. CHIRULESCU and E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1367 (1966).

## RESULTS AND DISCUSSION

The magnetization curves of these ferrites do not show any magnetic hysteresis cycle at 77 °K. This remark leads us to the conclusion that the ferrites we used show collective paramagnetism at liquid nitrogen temperature.

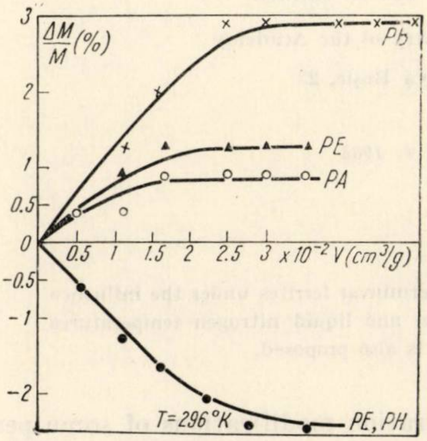


Fig. 1. — Magnetization-volume isotherms at 296°K.

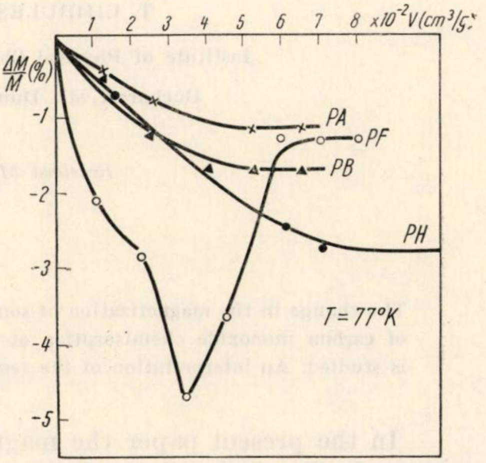


Fig. 2. — Magnetization-volume isotherms at 77°K. The PE isotherm has not been plotted because of the small effect.

The magnetization-volume isotherms for carbon monoxide chemisorption on five ferrites at room temperature (296 °K) are plotted in figure 1. The carbon monoxide chemisorption on PA, PB and PE ferrites leads to a positive change in the magnetization. Under the same experimental conditions, the initial slopes of the magnetization-volume isotherms of the PF and PH ferrites (practically superposed) are negative, i.e. in this case carbon monoxide chemisorption leads to a decrease in the magnetization.

The similar magnetization-volume isotherms at liquid nitrogen temperature are plotted in figure 2. Both chemisorption and magnetic measurement have been performed at 77 °K. All magnetization-volume isotherms show negative slopes. It is evident from figure 2 that all isotherms have a common shape, except the PF isotherm which shows a minimum.

In the following we propose an interpretation of the magnetization changes noticed. We shall assume that the ferrites we used show at room temperature an inverse spinel structure, so that in the tetrahedral interstices (of A type) are located some of the trivalent iron ions as well as the divalent zinc ions; in the octahedral interstices (of B type) we find the remaining trivalent iron ions and divalent nickel ions. The cobalt ions, in very small concentration, have no influence on the chemisorptive properties of the perminvar ferrite.

We assume also that the carbon monoxide behaves, from an electronic point of view, like a donor and that its interaction with the ferrites takes place in the same manner as with semiconducting oxides.[7]

In these conditions, at room temperature, the carbon monoxide interacts especially with trivalent iron ions located in the tetrahedral interstices by transferring electrons. This leads to a decrease in the magnetic moment of the A sublattice. As the magnetic moment of a ferrite is[8]

$$M = |M_B - M_A| \, (\mu_B)$$

where $M_A$ and $M_B$ are the magnetic moments of the two sublattices, it follows that this decrease leads to an increase in the total magnetic moment and therefore, to an increase in the magnetization of the PA, PB and PE samples.

The zinc ions located only in the tetrahedral interstices have a zero magnetic moment. The increase in the number of these ions to a certain limit leads to an increase in the total magnetic moment and also to an increase in the magnetization of the ferrite. In the same conditions, the donor interaction is in fact an interaction with the B sublattice; this leads to a decrease in the moment of the B sublattice and, correspondingly, to a decrease in the magnetic moment of the PF and PH samples.

To understand the behaviour of the ferrites we studied at 77 °K, we have assumed that, at least in the superficial layer the inverse ferrite tends to change into the normal ferrite, i.e. the divalent nickel ions in the B interstices pass into the A interstices and the trivalent iron ions in the A interstices pass into the B interstices. As the magnetic moment values of the divalent nickel ions and the trivalent iron ions are 2,3 $\mu_B$ and 5 $\mu_B$[9] respectively, one may expect that the magnetization of the ferrite increases with the temperature decrease. Our measurements confirm this expectation.

During the interaction with carbon monoxide, the decrease in the magnetic moment of the B sublattice exceeds the decrease in the magnetic moment of the A sublattice, so that the total magnetic moment and the magnetization of the PA, PB and PE ferrites decrease.

It is known that when the number of ions with uncompensated spin magnetic moment of the A sublattice decreases (at the increase in the number of the zinc ions), the A—B interaction weakens, the B—B interaction becoming very important. This interaction brings about an antiparallel orientation of the spin magnetic moments of the ions in the same sublattice.[10] In such conditions, at a certain value of the zinc ion concentration, the interaction of carbon monoxide with the trivalent iron ions which participate no longer in the A—B interaction, leads to a magnetization decrease. At a further introduction of carbon monoxide, a donor interaction with the divalent nickel ions in the A sublattice takes probably place. This interaction leads to a magnetization increase in the PF sample. At an even larger concentration of the zinc ions, the corresponding concentration of the divalent nickel ions does not allow to put in evidence the magnetization increase in the case of the PH ferrite.

---

[7] F. STONE, in "Chemistry of the Solid State" (W. E. GARNER, ed.), Moscow, 1961, p. 497.

[8] S. CEDIGHIAN, "Ferite", Ed. tehnică, Bucharest, 1966, p. 34.

[9] J. P. SUCHET, "Chimie physique des semi-conducteurs", Dunod, Paris, 1962, p. 133.

[10] J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and Chemical Bond", Interscience Publishers, New York and London, 1963, p. 121.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1581–1584 (1968)

# RAMAN SPECTRA OF SOME HYDROCHLORIC SOLUTIONS OF TITANIUM TETRACHLORIDE

MARGARETA CRAIU and GALIA GRUDER
Institute of Physical Chemistry of the Academy
Bucharest, Dumbrava Roşie, 23 and
Institute of Non-ferrous and Rare Metals
Bucharest, Calea Dorobanţi, 164

*Received March 21, 1968*

The Raman spectra of some hydrochloric solutions of $TiCl_4$ at different concentrations have been investigated. The frequencies due to the vibrations of the $[TiCl_6]^{2-}$ anion in these solutions are identified.

Papers concerning the experimental and theoretical character, i.e. investigations to establish the structure of molecules and ions of types $XY_4$, $XY_5$, $XY_6$, (X-metal, Y-Cl), have been reported by some authors.[1-4]

The frequencies obtained from the experimental data were used for vibration assignments to symmetry classes and groups.

The calculations have been carried out through the F–G matrix method and of the valence-force field for a number of molecules of type $XY_6$.[5,6] The infrared and Raman vibrational spectra have shown that the $TiCl_4$ molecule and generally compounds of type $XY_4$ belong to the Td point group. This has, in the Raman effect, the fundamental vibrations $A_1(\nu_1)$, E $(\nu_2)$, and $F_2$ $(\nu_3, \nu_4)$ which is also active in infrared absorption. Usually the $A_2$ and $F_1$ species are inactive both in the Raman effect and in the infrared absorption.

The assignment of the fundamental vibrations to the $O_h$ group, in the Raman effect, for the $[TiCl_6]^{2-}$ anion (case $XY_6$) presents the species $A_{1g}$ $(\nu_1)$, $E_g$ $(\nu_2)$, $F_{2g}$ $(\nu_5)$. The species $F_{1u}$ $(\nu_3, \nu_4)$ is inactive in the infrared absorption and $F_{2u}(\nu_6)$ is inactive in the Raman effect as well as in the infrared absorption.

The assignments of $XY_5$ molecules to the point groups are different. For example the $SbCl_5$ molecule was assigned by Redlich[2] to the $C_{4v}$ point group (quadratic pyramid). The data taken from the electronic

---

[1] K. W. F. Kohlrausch, "Der Smekal-Raman Effekt," Julius Springer, Berlin, 1931, p. 215.

[2] O. Redlich, T. Kurz und P. Rosenfeld, *Z. phys. Chem.*, **19**, 231 (1932).

[3] M. E. P. Rumpf, *Compt. rend.*, **202**, 950 (1936).

[4] G. L. Carlsen, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1291 (1963).

[5] C. W. F. T. Pistorius, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1328 (1958).

[6] J. W. Linnet, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 857 (1959).

diffraction of vapour [7] and X-ray diffraction for the solid state [8] show that the $SbCl_5$ molecule has the structure of a triangular bipyramid $D_{3h}$. Siebert [9] and Carlsen [4] have pointed out the assignments of the vibrational frequencies of $SbCl_5$ from the Raman and infrared data as the $D_{3h}$ symmetry.

Rumpf [3] shows the existence of three more lines at 251 $cm^{-1}$, 340 $cm^{-1}$ and 463 $cm^{-1}$ besides the Raman spectrum of the $TiCl_4$ molecule, in the case of aqueous solutions of $TiCl_4$ in hydrochloric acid at different concentrations, assigning these lines [3] to the $[TiCl_6]^{2-}$ anion.

In the present paper the Raman spectra of $TiCl_4$ in hydrochloric acid solutions are studied and the presence of the $[TiCl_6]^{2-}$ anion in these solutions is also identified at different degrees of dilution.

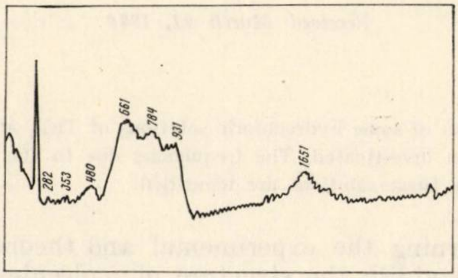


Fig. 1.—Raman spectrum of solution IV.

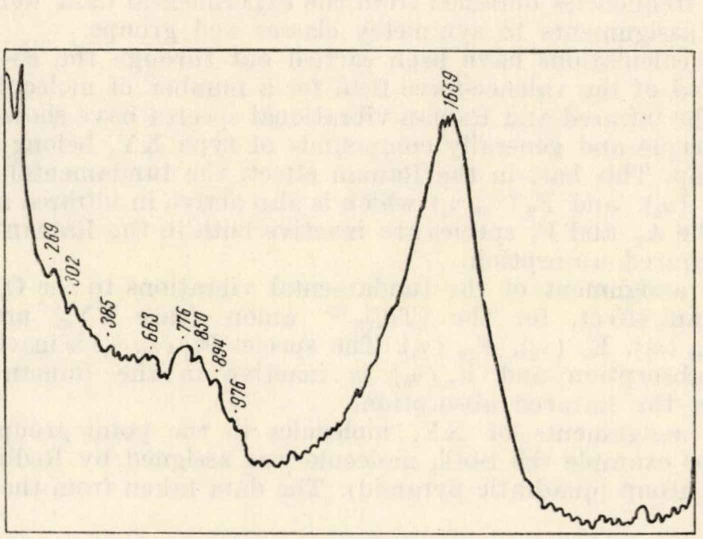


Fig. 2.—Raman spectrum of solution V.

---

[7] M. Roualt, *Ann. Physik*, **14**, 78 (1940).
[8] S. M. Ohlberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 811 (1959).
[9] H. Siebert, *Z. anorg. Chem.*, **265**, 303 (1951).

## EXPERIMENTAL PART

The aqueous solutions of $TiCl_4$ in hydrochloric acid in five different molar ratios of $TiCl_4 : HCl : H_2O$ were studied. We shall note as solution (I) that with the molar ratio of 1 : 2 : 7.3 ; (II) of 1 : 3.4 : 12.3 ; (III) of 1 : 5.5 : 20.8 ; (IV) of 1 : 5.5 : 28.4 ; (V) of 1 : 5.5 : 41.7.

The Raman spectra of all these solutions were photographed with an ISP-51 glass spectrograph on ORWO-Raman plates. Exposures within the order of 5 to 8 hours were found to be necessary to get a satisfactory spectrogram. The same samples were also recorded with a Steinheil GH photoelectric recording spectrograph. All Raman spectra were recorded using radiation of mercury Hg-e 4358 Å.

The studied hydrochloric solutions of $TiCl_4$ were filtered through a G-5 Schott filter.

Only the solutions (V) (pale yellow) and (IV) (yellowish) have given good spectra. The intensifying of the colour due to an increased amount of hydrochloric acid made it impossible to obtain Raman spectra for the other three solutions (I), (II), (III). For solution (III) (yellow) only the band of water at 1621 $cm^{-1}$ was observed.

The Raman spectra recorded, with a Steinheil GH spectrograph for solutions (IV) and (V) are reproduced in figures 1 and 2.

## RESULTS

The frequency shifts of the Raman lines for the above mentioned solutions are given in table 1.

Comparing the data from table 1 with those presented by Redlich, [2] Rumpf, [3] Pistorius, [5] Herzberg, [10] Sartori, [11] and Nakamoto [12] for the

*Table 1*

**Observed frequencies in the Raman spectra of solutions IV and V**

| Observed frequencies $cm^{-1}$ | | Molecule Ion | Symmetry | Assignments |
|---|---|---|---|---|
| V | IV | | | |
| 269 | | $[TiCl_6]^{2-}$ | $F_{2g}(O_h)$ | $\nu_5$ |
| | 282 | $[TiCl_6]^{2-}$ | $F_{2g}(O_h)$ | $\nu_5$ |
| 302 | | $[TiCl_5H_2O]^-$ | $A_1'(D_{3h})$ | $\nu_2$ |
| | 353 | $[TiCl_6]^{2-}$ | $E_g(O_h)$ | $\nu_2$ |
| 385 | | $[TiCl_5H_2O]^-$ | $E'(D_{3h})$ | $\nu_5$ |
| | 480 | $[TiCl_6]^{2-}$ | $A_{1g}(O_h)$ | $\nu_1$ |
| | 661 | $TiCl_4$ | | |
| 776 | | $TiCl_4$ | | |
| | 784 | $TiCl_4$ | | |
| 850 | | | | |
| 894 | | coord. water rocking | $B_1(C_{2v})$ | $\nu_5$ |
| | 931 | $TiCl_4$ | | |
| 976 | | $TiCl_4$ | | |
| 1659 | 1651 | free water | $A_1(C_{2v})$ | $\nu_2$ |

---

[10] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company Inc., N. Y., 1960, p. 167.

[11] G. Sartori, C. Furlani and A. Damiani, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **8**, 119 (1958).

[12] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, N. Y., 1963, p. 156.

same molecules or for the molecules with different **X**, the selected values are assigned as vibrational frequencies for $TiCl_4$, $[TiCl_5H_2O]^-$ and $[TiCl_6]^{2-}$.

The decrease of water in solution (IV) gives different spectra than solution (V), which is reflected in the spectrum by the decrease of the band intensity at 1651 $cm^{-1}$. In solution (V) we find the band at 1659 $cm^{-1}$ corresponding to the free water.

In the spectrum of solution IV three weak but clear bands appear at 282 $cm^{-1}$ ($\nu_5$), 353 $cm^{-1}$ ($\nu_2$), and 480 $cm^{-1}$ ($\nu_1$). Rumpf's[3] data and Kohlrausch's[1] assignments indicate that these are the fundamental frequencies of the $[TiCl_6]^{2-}$ anion. The bands of 661 $cm^{-1}$, 784 $cm^{-1}$ and 931 $cm^{-1}$, according to Rumpf, correspond to the $TiCl_4$ molecule.

The band assignments are given also in table 1.

In the spectrum of solution (V) the bands intensity is very weak. The bands at 663 $cm^{-1}$, 776 $cm^{-1}$ and 976 $cm^{-1}$ can be considered to belong to the $TiCl_4$ molecule, and the band at 269 $cm^{-1}$ can be assigned to the $[TiCl_6]^{2-}$ anion. The two bands at 302 $cm^{-1}$ and 385 $cm^{-1}$ can be assigned to the $[TiCl_5H_2O]^-$ anion, analogous to Carlsen's[4] assignments for $SbCl_5$. We may consider that the value at 302 $cm^{-1}$ (307 $cm^{-1}$ for $SbCl_5$) corresponds to the $\nu_2$ frequency ($A_1'$), and 385 $cm^{-1}$ (397 $cm^{-1}$ for $SbCl_5$) corresponds to the $\nu_5$ frequency ($E'$) as part of the $D_{3h}$ symmetry for the $MCl_5$ (M-metal) molecules.

Sartori and Furlani[11] have calculated the frequencies for the compounds with coordinated water. They have found the bands at 900 $cm^{-1}$ ($\nu_5$), 768 $cm^{-1}$ ($\nu_6$) and 673 $cm^{-1}$ ($\nu_3$) as bands corresponding to the coordinated fundamental vibrations.

The band at 894 $cm^{-1}$ in the spectrum of the solution (V) can be assigned as the fundamental frequency ($\nu_5$) of the coordinated water in the $[TiCl_5H_2O]^-$ anion. The two other bands may exist in the spectrum, but they can be very well covered by the bands of $TiCl_4$ at 663 $cm^{-1}$ and 784 $cm^{-1}$.

This means that solution (V) appears as a mixture of three compounds. In solution (IV) the frequencies of the intermediate anion $[TiCl_5H_2O]^-$ disappear, and the frequencies corresponding to the $[TiCl_6]^{2-}$ anion appear clearly. Solution (IV) may be considered as that in which the $[TiCl_6]^{2-}$ anion maintains its stability.

In conclusion, the obtained data are in agreement with Rumpf's[3] results and prove that in solution (IV) the $[TiCl_6]^{2-}$ anion is to be found in a stable state.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1585–1600 (1968)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE EXTRAKTION VON Fe(III) AUS SALZSAUREN LÖSUNGEN MIT BUTYLACETAT. IV.

## EXTRAKTION MIT BUTYLACETAT-BENZOLGEMISCH AUS SALZSAUREN LÖSUNGEN. VERHALTEN VON WASSERFREIEM $FeCl_3$ IN BUTYLACETAT

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE

von der Fakultät für Technische Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşei 6

*Eingegangen am 19. April 1968*

In Laufe eines Studiums über die Extraktion von Fe(III) mit Butylacetat unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels, Benzol, zur Verdünnung, wurde festgestellt, daß im Falle einer Extraktion mit $C_{HCl} = 6-8$ mol, der ausgezogene Eisenchloridkomplex 4 Moleküle des Lösungsmittels bindet, hingegen bei $C_{HCl} = 4$ mol die Anzahl der gebundenen Moleküle variiert. Die Gegenwart von $HClO_4$ neben HCl in der wäßrigen Phase bewirkt eine vollständigere Extraktion von $FeCl_4^-$ was einerseits durch das Ansteigen des $FeCl_4^-$-Gehalts in der wäßrigen Lösung, anderseits durch den Übergang einer größeren Menge HCl in die organische Phase erklärt wird.

Vorliegendes Studium befaßt sich mit dem konduktometrischen und magnetischen Verhalten von wasserfreien $FeCl_3$-Lösungen in Butylacetat und gibt Daten über die Löslichkeit derselben. In früheren Arbeiten[1,2,3] wurden die optimalen Extraktionsbedingungen, sowie das Verhalten von $FeCl_3$ in wäßrigen Lösungen und in Butylacetat besprochen.

Die Extraktion mit Butylacetat vollzieht sich als eine an der Kationenseite hydratierte und solvatierte Ionenassoziation ($H^+FeCl_4^-$), ähnlich den Fällen anderer sauerstoffhaltiger organischer Lösungsmittel, wie z.B. Äther, Ketone, Alkohole.[4-11] Das $FeCl_4^-$-Ion ist tetraedrisch, koordinativ gesättigt.[4,12,13]

---

[1] C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, *Bul. Sti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **10** (24), **1**, 35 (1965).

[2] C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 37 (1967).

[3] C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 191 (1968).

[4] H. L. FRIEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5 (1952).

[5] G. R. HERTEL und H. M. CLARK, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1930 (1961).

[6] I. A. ZOLOTOV, I. V. SERIAKOVA, A. V. KARIAKIN, L. A. GRIBOV und M. E. ZUBRILINA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **145**, 100 (1962).

[7] I. A. ZOLOTOV, I. V. SERIAKOVA, I. I. ANTIPOVA-KARATAEVA, I. I. KUTSENKO und A. V. KARIAKIN, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 1197 (1962).

Vorliegende Arbeit enthält eine Fortsetzung unseres Studiums sowohl über die Extraktion von Fe(III) mit Butylacetat, als auch über das Verhalten von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat.

## EXPERIMENTELLES

*Extraktion von Fe(III) mit einem Gemisch von Butylacetat und Benzol aus salzsauren Lösungen, sowie aus Lösungen mit gleichzeitigem Überchlorsäuregehalt* (Butylacetat = AB ; Benzol = B)

Das Studium verfolgt den Auszug von Fe(III) aus salzsauren Lösungen mit einem Gemisch von Butylacetat und einem inerten Lösungsmittel für die Eisenextraktion, in unserem Falle Benzol. Eine andere, neuere Arbeit verwendet für den Auszug von $(H^+FeCl_4^-)$ ein Gemisch von Diäthyläther und Benzol.[14]

Ziel der Arbeit war die genaue Bestimmung der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die von dem ausgezogenen Eisenchloridkomplex gebunden werden. Zu diesem Zweck wurde der Auszug mit einem zweiten, für Extraktion inerten Lösungsmittel verdünnt,[15] und graphisch als $\log C_o/C_a$ in Funktion von $\log C_{AB}$ aus dem Verhältnis $\log C_o/C_a = n \log C_{AB} + \log k$ dargestellt, in welchem : $C_o = C_{Fe(III)}$ in der organischen Phase, $C_a = C_{Fe(III)}$ in der wäßrigen Phase, $C_{AB}$ = Konzentration des Butylacetats und $n$ = Anzahl der an die ausgezogene Substanz gebundenen Lösungsmittelmoleküle.

Die Bestimmung des im Butylacetat-Benzol-Extrakt enthaltenen Eisens wurde spektralphotometrisch bei $\lambda = 362$ mμ, durchgeführt, nachdem festgestellt wurde, daß der mit Benzol verdünnte Butylacetat-Auszug, welcher $(H^+FeCl_4^-)$ enthält, dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Der Eisengehalt in dem Butylacetat-Auszug wurde auf Grund des molaren Extinktionskoeffizienten dosiert.[3]

Die Ergebnisse, die bei Verwendung eines mit Benzol verdünnten Butylacetat-Auszugs mit $(H^+FeCl_4^-)$-Gehalt erreicht wurden und die Befolgung des Lambert-Beerschen Gesetzes beweisen, sind in Tabelle 1 und Abb. 1 wiedergegeben.

---

[8] I. V. Seriakova, I. A. Zolotov, A. V. Kariakin, L. A. Gribov und M. E. Zubrilina, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 2013 (1962).

[9] I. V. Seriakova, I. A. Zolotov, A. V. Kariakin und L. A. Gribov, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 187 (1964) .

[10] I. V. Seriakova und I. A. Zolotov, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 190 (1964).

[11] I. I. Antipova-Karataeva, I. A. Zolotov und I. V. Seriakova, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 1712 (1964).

[12] B. V. Nekrasov, *Zhur. obshchei Khim.*, **16**, 341 (1964).

[13] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, *Quart. Rev.*, **11**, 339 (1957) ; *Chem. Zbl.*, 13978 (1958).

[14] D. A. Meyers und R. L. Mc Donald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 486 (1967).

[15] E. Hesford und H.A.C. Mc Kay, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 573 (1958). *Chem. Zbl.*, **18037** (1962).

*Tabelle 1*

**Verhalten des ($H^+FeCl_4^-$)-haltigen Butylacetatextraktes beim Verdünnen mit Benzol**

| Lfd. Nr. | Volumetrische Zusammensetzung des Gemisches | | $C_{Fe}$ mol/l | $E_\lambda = 362$ mμ ($l = 0,2$ cm) |
|---|---|---|---|---|
| | ml ($H^+FeCl_4^-$)-haltiger Extrakt mit BA | ml Benzol | | |
| 1 | 10,0 | — | $1,029.10^{-3}$ | 1,580 |
| 2 | 4,0 | 1,00 | $0.823.10^{-3}$ | 1,270 |
| 3 | 2,50 | 3,50 | $0.429.10^{-3}$ | 0.650 |
| 4 | 1,00 | 4,00 | $0,206.10^{-3}$ | 0,310 |
| 5 | 0,50 | 4,50 | $1,029.10^{-4}$ | 0,160 |
| 6 | 0,40 | 4,60 | $0,823.10^{-4}$ | 0.130 |
| 7 | 0,40 | 7,60 | $0,514.10^{-4}$ | 0,075 |
| 8 | 0,30 | 7,70 | $0,386.10^{-4}$ | 0,057 |
| 9 | 0,20 | 7,80 | $0,257.10^{-4}$ | 0.037 |
| 10 | 0,10 | 7,90 | $0,128.10^{-4}$ | 0.018 |
| 11 | 0,08 | 7,92 | $0,103.10^{-4}$ | 0.014 |

Die spektralphotometrische Messung umfaßte einen Eisenauszug aus 5 ml salzsaurer Lösung mit $C_{Fe(III)} = 9,782.10^{-4}$ mol, $C_{HCl} = 7,75-$ $-6,05-4,10$ mol, zusammen mit 5 ml Butylacetat-Benzolgemisch, wobei das Verhältnis $n_{AB}/n_{AB} + n_B$ innerhalb der Werte 0,069 und 0,970 liegt.

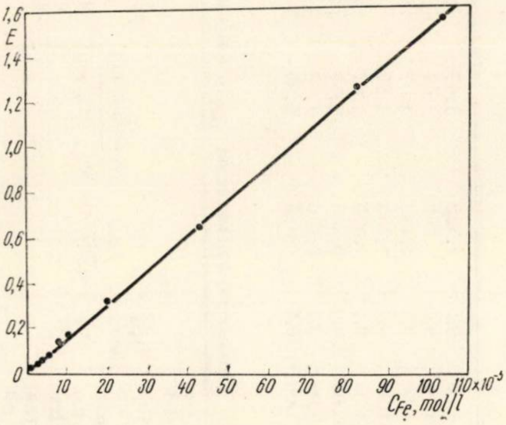


Abb. 1. — Verhalten des ($H^+FeCl^-_4$)-Extraktes in Butylacetat beim Verdünnen mit Benzol ($\lambda = 362$ mμ; $l = 0,2$ cm).

*Tabelle 2*

**Extraktion von 5 ml Lösung mit $C_{HCl}$ = 7,75 mol und $C_{Fe(III)}$ = 9,782.10$^{-4}$ mol, mittels 5 ml eines Gemisches von Butylacetat (AB) und Benzol (B)**

| Lfd. Nr. | Vol. der organ. Phase nach der Extrakt. ml | Küvette $l$, cm | $E_\lambda = 362$ mμ | $\frac{E_\lambda = 362 \text{ m}\mu}{E_\lambda = 312 \text{ m}\mu}$ | Co mol Fe/l in der organ. Phase, experimentell | Ca mol Fe/l in der wäßrigen Phase berechnet | $\frac{Co}{Ca}$ | $\log \frac{Co}{Ca}$ | $C_{AB}$ mol/l | $\frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ | ml AB in 5 ml | $\log C_{AB}$ | $\log \frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,60 | 0,2 | 1,520 | 1,07 | 99,0.10$^{-5}$ | 6,2.10$^{-5}$ | 15,90 | 1,201 | 6,82 | 0,970 | 4,50 | 0,834 | −0,013 |
| 2 | 4,70 | 0,2 | 1,460 | 1,07 | 95,0.10$^{-5}$ | 8,0.10$^{-5}$ | 11,90 | 1,075 | 6,06 | 0,732 | 4,00 | 0,782 | −0,136 |
| 3 | 4,80 | 0,2 | 1,440 | 1,07 | 93,0.10$^{-5}$ | 8,2.10$^{-5}$ | 11,30 | 1,053 | 4,55 | 0,453 | 3,00 | 0,658 | −0,344 |
| 4 | 4,90 | 0,2 | 1,250 | 1,07 | 81,5.10$^{-5}$ | 17,6.10$^{-5}$ | 4,60 | 0,662 | 3,03 | 0,309 | 2,00 | 0,481 | −0,510 |
| 5 | 4,95 | 0,2 | 1,020 | 1,07 | 66,5.10$^{-5}$ | 31,7.10$^{-5}$ | 2,10 | 0,322 | 2,27 | 0,253 | 1,50 | 0,356 | −0,597 |
| 6 | 5,00 | 0,2 | 0,360 | 1,09 | 24,0.10$^{-5}$ | 73,8.10$^{-5}$ | 0,32 | −0,495 | 1,51 | 0,144 | 1,00 | 0,179 | −0,812 |
| 7 | 5,00 | 0,2 | 0,136 | 1,04 | 8,9.10$^{-5}$ | 88,9.10$^{-5}$ | 0,10 | −1,000 | 1,14 | 0,106 | 0,75 | 0,057 | −0,975 |
| 8 | 5,00 | 0,2 | 0,035 | 0,90 | 2,0.10$^{-5}$ | 95,8.10$^{-5}$ | 0,02 | −1,678 | 0,76 | 0,069 | 0,50 | −0,119 | −1,161 |

*Tabelle 3*

**Extraktion von 5 ml Lösung mit $C_{HCl}$ = 6,05 mol und $C_{Fe(III)}$ = 9,782.10$^{-4}$ mol mittels 5 ml eines Gemisches von Butylacetat (AB) und Benzol (B)**

| Lfd. Nr. | Vol. der organ. Phase nach der Extrakt. ml | Küvette $l$, cm | $E_\lambda = 362$ mμ | $\frac{E_\lambda = 362 \text{ m}\mu}{E_\lambda = 312 \text{ m}\mu}$ | Co mol Fe/l in der organ. Phase, experimentell | Ca mol Fe/l in der wäßrigen Phase berechnet | $\frac{Co}{Ca}$ | $\log \frac{Co}{Ca}$ | $C_{AB}$ mol/l | $\frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ | ml AB in 5 ml | $\log C_{AB}$ | $\log \frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,85 | 0,2 | 1,430 | 1,06 | 93,0.10$^{-5}$ | 7,4.10$^{-5}$ | 12,70 | 1,104 | 6,82 | 0,970 | 4,50 | 0,834 | −0,013 |
| 2 | 4,90 | 0,2 | 1,400 | 1,06 | 91,5.10$^{-5}$ | 8,0.10$^{-5}$ | 11,40 | 1,057 | 6,06 | 0,732 | 4,00 | 0,782 | −0,136 |
| 3 | 4,85 | 0,2 | 1,310 | 1,07 | 85,5.10$^{-5}$ | 14,3.10$^{-5}$ | 5,98 | 0,777 | 5,45 | 0,635 | 3,60 | 0,736 | −0,199 |
| 4 | 4,90 | 0,2 | 1,250 | 1,07 | 81,5.10$^{-5}$ | 16,5.10$^{-5}$ | 4,94 | 0,694 | 5,00 | 0,567 | 3,30 | 0,699 | −0,247 |
| 5 | 4,90 | 0,2 | 1,055 | 1,06 | 68,5.10$^{-5}$ | 30,1.10$^{-5}$ | 2,27 | 0,356 | 4,55 | 0,453 | 3,00 | 0,658 | −0,344 |
| 6 | 4,95 | 0,2 | 0,610 | 1,07 | 40,0.10$^{-5}$ | 57,7.10$^{-5}$ | 0,69 | −0,161 | 3,80 | 0,400 | 2,50 | 0,580 | −0,398 |
| 7 | 4,95 | 0,2 | 0,370 | 1,03 | 24,5.10$^{-5}$ | 72,9.10$^{-5}$ | 0,34 | −0,469 | 3,03 | 0,309 | 2,00 | 0,481 | −0,510 |
| 8 | 5,00 | 0,2 | 0,137 | 1,04 | 9,0.10$^{-5}$ | 88,8.10$^{-5}$ | 0,10 | −1,000 | 2,27 | 0,253 | 1,50 | 0,356 | −0,597 |
| 9 | 5,00 | 0,2 | 0,017 | 0,77 | 1,1.10$^{-5}$ | 96,7.10$^{-5}$ | 0,01 | −2,000 | 1,51 | 0,144 | 1,00 | 0,179 | −0,842 |

Die gefundenen Resultate für Küvetten mit $l = 0{,}2$ cm umgerechnet, sind aus den Tabellen 2, 3, 4 und den Abb. 2, 3 ersichtlich.

Aus den Daten der Tabellen 2, 3, 4, geht hervor, daß sowohl bei Verwendung von Butylacetat als auch von Butylacetat-Benzolgemisch die Eisenextraktion mit der Zunahme der Salzsäurekonzentration in der wäßrigen Phase wächst. Außerdem ist der Auszug bei Verdünnung mit Benzol von der Konzentration des Butylacetats abhängig, allerdings nur bis zu einer bestimmten Grenze, von wo an die Extraktion nicht mehr fühlbar anwächst.

Die mit Butylacetat-Benzolgemisch ausgezogene Substanz hat die gleichen optischen Eigenschaften wie jene, die man bei Auszug mit unverdünntem Butylacetat erhält, u.zw. zeigt sie ein Maximum bei $\lambda = 362$ mμ und eines bei $\lambda = 312$ mμ. Das Intensitätsverhältnis der beiden Höchstwerte für die Tetrachloreisen(III)-säure ($H^+FeCl_4^-$) in Butylacetat, [3] $\varepsilon_\lambda = 362\ \text{m}\mu / \varepsilon_\lambda = 312\ \text{m}\mu$ beträgt 1,08. Aus den Tabellen 2, 3, 4 ist zu ersehen, daß das Verhältnis $E_\lambda = 362\text{m}\mu / E_\lambda = 312\ \text{m}\mu$ für die mit Hilfe des Lösungsmittelgemisches ausgezogene Substanz große Ähnlichkeit mit jenem aufweist, das für eine Extraktion mit Butylacetat charakteristisch ist. Jedoch wird bei geringer Konzentration von Butylacetat in Benzol, und infolgedessen einem kleineren Eisenauszug, das Verhältnis der beiden Extraktionen niedriger liegen. Ursache dieser Abweichung von dem errechneten Wert 1,08 ist das Vorhandensein von Salzsäure in der organische Phase, was ein Ansteigen der Absorption bei $\lambda < 325$ mμ bewirkt. Besonders bei kleinen Eisenkonzentrationen, wenn mit großen Küvetten gearbeitet werden muß, ist diese Absorption durch die in der organischen Phase enthaltene Salzsäure störend. Auf das Maximum $\lambda = 362$ mμ hat, unseren Beobachtungen zufolge, die Gegenwart der Salzsäure im Lösungsmittel keinen Einfluß.

Abb. 3, in welcher das Verhältnis von $\log C_o/C_a$ zu $\log n_{AB}/n_{AB} + n_3$ wiedergegeben ist, zeigt für eine Extraktion aus Lösungen mit $C_{HCl} = 7{,}75$ mol und 6,05 mol einen linearen Abschnitt und läßt einen fast vollkommenen Parallelismus der beiden Geraden erkennen. Die Neigungen der beiden Geraden, tg $\alpha$, entsprechen einer Extraktion aus Lösungen mit größerer Salzsäurekonzentration, haben Werte von 3,74 bzw. 3,73, was einer Solvatationszahl von $n \simeq 4$ entspricht.

Literaturangaben über die mit sauerstoffhaltigen, organischen Lösungsmitteln ausgezogene Substanz, stellen die Hydratation und Solvatation nur beim Wasserstoffion durch folgende Formel dar: $H^+(xH_2O.\,yS).FeCl_4^-$ ($S =$ Lösungsmittel).

Die unter verschiedensten Bedingungen bestimmte Anzahl der Wassermoleküle schwankt zwischen 3 und 5.[16,17,18,19]

---

[16] A. H. Laurene, D. E. Campbell, S. E. Wiberley und H. M. Clark, *J. Phys. Chem.*, **60**, 901 (1956).

[17] S. Kato und R. Ishii, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, **36**, 82 (1939); *Chem. Zbl.*, 5257 (1939) II.

[18] J. Axelrod und E. H. Swift, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 33 (1940).

[19] V. V. Fomin und A. F. Morgunov, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1385 (1960).

*Tabel-*

**Extraktion von 5 ml. Lösung mit $C_{HCl}$ = 4,10 mol und $C_{Fe}$ = 9,782.10$^{-4}$**

| Lfd. Nr. | Vol. der organ. Phase nach der Extraktion, ml | Küvette $l$, cm | $E_\lambda = 362$ mμ | $\dfrac{E_\lambda = 362 \text{ m}\mu}{E_\lambda = 312 \text{ m}\mu}$ | Co mol. Fe/l in der organ. Phase, experimentell | Ca mol Fe/l in der wäßrigen Phase berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,95 | 0,2 | 0,690 | 1,05 | 45,0.10$^{-5}$ | 52,7.10$^{-5}$ |
| 2 | 4,95 | 0,2 | 0,47 | 1,05 | 31,0.10$^{-5}$ | 66,5.10$^{-5}$ |
| 3 | 4,95 | 0,2 | 0,295 | 1,04 | 19,7.10$^{-5}$ | 77,6.10$^{-5}$ |
| 4 | 4,95 | 0,2 | 0,116 | 1,00 | 7,5.10$^{-5}$ | 89,5.10$^{-5}$ |
| 5 | 4,90 | 0,2 | 0,055 | 0,92 | 3,7.10$^{-5}$ | 92,4.10$^{-5}$ |
| 6 | 5,00 | 0,2 | 0,037 | 0,82 | 2,5.10$^{-5}$ | 95,3.10$^{-5}$ |
| 7 | 5,00 | 0,2 | 0,011 | 0,61 | 0,8.10$^{-5}$ | 97,0.10$^{-5}$ |

Die Molekülanzahl $y$ des an die ausgezogene Substanz gebundenen Lösungsmittels ist, laut Literatur, 2 bis 3 und wurde sowohl durch Verdünnungen mit inerten Lösungsmitteln, als auch kryoskopisch ermittelt.[16,19,20,21,22] Unter Verwendung von markierten Atomen [23] erhielt man bei Extraktionen mit bestimmten Lösungsmitteln die Werte $x = y = 2$. Es liegt im Bereich der Möglichkeit, daß $(x + y)$ größer als 4 sein könnte; Einzelheiten über deren Bindung sind noch nicht vollkommen geklärt.[24,25,26] Bei den mit Butylacetat-Benzolgemisch durchgeführten Eisenextraktionen aus Lösungen mit $C_{HCl} = 4{,}10$ mol (Kurve *3* in Abb. 2 und 3) fällt die Abwesenheit des linearen Abschnittes auf, was einer variablen Solvatation entsprechen könnte.

Es wurden Versuche unternommen zur Eisenextraktion mit Butylacetat-Benzolgemisch aus wäßrigen Lösungen, welche neben Salzsäure auch Überchlorsäure enthalten.

---

[20] V. V. Fomin, P. A. Zagoret, A. F. Morgunov und I. I. Tertisnik, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 2276 (1959).

[21] H. Specker und M. Kremer, *Z. analyt. Chem.*, **167**, 110 (1959).

[22] S. K. Majumdar und A. K. De, *Talanta*, **7**, 1 (1960).

[23] A. F. Morgunov und V. V. Fomin, *Zhur. neorg. Khim.*, **11**, 226 (1966).

[24] D. G. Tuck und R. M. Diamond, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 236; *Chem. Zbl.*, 3739 (1959).

[25] R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, **63**, 659 (1959).

[26] I. A. Zolotov, I. V. Seriakova, A. V. Kariakin, L. A. Gribov und M. E. Zubrilina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **145**, 100 (1962).

*le 4*

**mol mittels 5 ml eines Gemisches von Butylacetat (AB) und Benzol (B)**

| $\frac{Co}{Ca}$ | $\log \frac{Co}{Ca}$ | $C_{AB}$ mol/l | $\frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ | ml AB in 5 ml | $\log C_{AB}$ | $\log \frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,855 | −0,068 | 6,66 | 0,831 | 4,40 | 0,823 | −0,080 |
| 0,467 | −0,331 | 6,52 | 0,808 | 4,30 | 0,814 | −0,093 |
| 0,254 | −0,595 | 6,36 | 0,780 | 4,20 | 0,803 | −0,108 |
| 0,084 | −1,076 | 5,45 | 0,636 | 3,60 | 0,736 | −0,197 |
| 0,040 | −1,398 | 4,85 | 0,543 | 3,20 | 0,686 | −0,265 |
| 0,026 | −1,585 | 4,55 | 0,453 | 3,00 | 0,658 | −0,344 |
| 0,008 | −2,097 | 3,03 | 0,309 | 2,00 | 0,481 | −0,510 |

Wie unsere Ergebnisse zeigen, kann in Gegenwart von Überchlorsäure in einer wäßrigen Salzsäurelösung mit dem Lösungsmittelgemisch eine bessere Eisenextraktion erzielt werden. So z.B. übertrifft die Extrak-

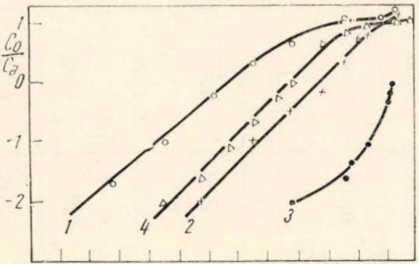


Abb. 2. — Veränderung des log des Verteilungskoeffizienten mit dem log der Konzentration von Butylacetat in Benzol (mol/l) bei der Extraktion aus Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 9{,}782.10^{-4}$ mol.
1. $C_{HCl} = 7{,}75$ mol; 2. $C_{HCl} = 6{,}05$ mol; 3. $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; 4. $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; $C_{HClO_4} = 2$ mol.

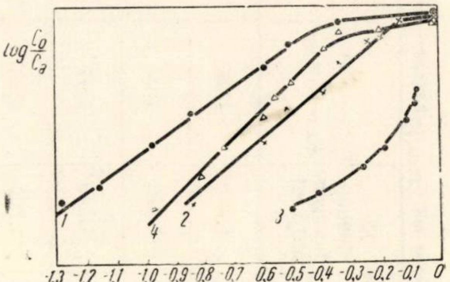


Abb. 3. — Veränderung des log des Verteilungskoeffizienten mit dem log der Konzentration von Butylacetat in Benzol (Molenbruch), bei der Extraktion aus Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 9{,}782.10^{-4}$mol.
1. $C_{HCl} = 7{,}75$ mol; 2. $C_{HCl} = 6{,}05$ mol; 3. $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; 4. $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; $C_{HClO_4} = 2$ mol.

*Tabelle 5*

**Extraktion von 5 ml Lösung mit $c_{Fe(III)} = 9{,}782 \cdot 10^{-4}$ mol, $c_{HCl} = 4{,}10$ mol und $c_{HClO_4} = 2$ mol mittels 5 ml eines Gemisches von Butylacetat (AB) und Benzol (B)**

| Lfd. Nr. | Vol. der organ. Phase nach der Extraktion ml | Küvette $l$, cm | $E_\lambda = 362\,m\mu$ bezogen auf 5 ml | $\frac{E_\lambda = 362\,m\mu}{E_\lambda = 312\,m\mu}$ | Co mol Fe/l in der organ. Phase, experimentell | Ca mol Fe/l in der wäßrigen Phase berechnet | $\frac{Co}{Ca}$ | $\log\frac{Co}{Ca}$ | $C_{AB}$ mol/l | $\frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ | ml AB in 5 ml | log $C_{AB}$ | $\log\frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,50 | 0,2 | 1,380 | 1,06 | $96{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 11,500 | 1,061 | 7,580 | 1,000 | 5,00 | 0,880 | 0,000 |
| 2 | 5,30 | 0,2 | 1,370 | 1,07 | $89{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $8{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 10,100 | 1,004 | 6,820 | 0,970 | 4,50 | 0,834 | −0,013 |
| 3 | 5,00 | 0,2 | 1,340 | 1,07 | $87{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $10{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 8,050 | 0,906 | 5,300 | 0,612 | 3,50 | 0,724 | −0,211 |
| 4 | 4,90 | 0,2 | 1,300 | 1,06 | $85{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $12{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 7,200 | 0,857 | 4,550 | 0,453 | 3,00 | 0,658 | −0,344 |
| 5 | 4,90 | 0,2 | 1,090 | 1,06 | $71{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $16{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 4,230 | 0,626 | 3,790 | 0,402 | 2,50 | 0,579 | −0,396 |
| 6 | 4,90 | 0,2 | 0,750 | 1,06 | $49{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $48{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 1,000 | 0,000 | 3,030 | 0,309 | 2,00 | 0,481 | −0,510 |
| 7 | 4,90 | 0,2 | 0,550 | 1,06 | $36{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $61{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 0,570 | −0,244 | 2,730 | 0,272 | 1,80 | 0,436 | −0,565 |
| 8 | 4,90 | 0,2 | 0,320 | 1,06 | $21{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $76{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 0,270 | −0,569 | 2,270 | 0,253 | 1,50 | 0,356 | −0,597 |
| 9 | 4,90 | 0,2 | 0,119 | 1,03 | $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ | $9{,}1 \cdot 10^{-5}$ | 0,085 | −1,071 | 1,890 | 0,183 | 1,25 | 0,276 | −0,738 |
| 10 | 4,90 | 0,2 | 0,045 | 0,92 | $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ | $94{,}9 \cdot 10^{-5}$ | 0,027 | −1,569 | 1,510 | 0,144 | 1,00 | 0,179 | −0,812 |
| 11 | 4,90 | 0,2 | 0,012 | 0,75 | $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ | $97{,}0 \cdot 10^{-5}$ | 0,008 | −2,081 | 1,140 | 0,106 | 0,75 | 0,057 | −0,975 |

tion mit Lösungsmittelgemisch aus Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 9{,}782.10^{-4}$ mol, $C_{HCl} = 4{,}10$ mol und $C_{HClO_4} = 2$ mol diejenige aus Lösungen mit $C_{HCl} = 6{,}05$ mol. Tabelle 5* und Kurve *4* aus Abb. 2 und 3 zeigen die Eisenextraktion mit Lösungsmittelgemisch aus wäßrigen Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 9{,}782.10^{-4}$ mol, $C_{HCl} = 4{,}10$ mol und $C_{HClO_4} = 2$ mol.

Zum Unterschied von Kurve *3*, besitzt Kurve *4* aus Abb. 2 und 3 einen linearen Abschnitt mit einer Neigung von $n \simeq 5$. Die verbesserte Eisenextraktion in Gegenwart von Überchlorsäure wird durch das Anwachsen des Verhältnisses ($H^+FeCl_4^-$) in wäßriger Lösung erklärt. Die Überchlorsäure ruft eine Regression der Dissoziation der Tetrachloreisen-(III)-säure hervor,

$$FeCl_4^- + H^+ \rightleftarrows HFeCl_4$$

was eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten derjenigen Substanz zur Folge hat, die den meisten Chlorgehalt besitzt, und das ist, durch ihre tetraedrische, symmetrische Struktur, eben die ausgezogene Substanz.

Die Gegenwart von Überchlorsäure neben Salzsäure in wäßriger Lösung bewirkt eine intensivere Extraktion der Salzsäure durch das organische Lösungsmittel, was aus chemischen Analysen hervorgeht. Abb. 4 zeigt die Absorptionskurven einiger wäßriger Lösungen mit konstanter $C_{Fe(III)}$ und mit verschiedenen Salzsäure- und Überchlorsäurekonzentrationen. Aus den Extinktionswerten ersieht man ein gleichzeitiges Ansteigen der Konzentrationen von $FeCl_4^-$ mit $C_{HCl}$ bzw. $C_{HClO_4}$ im Falle einer konstanten $C_{HCl}$.

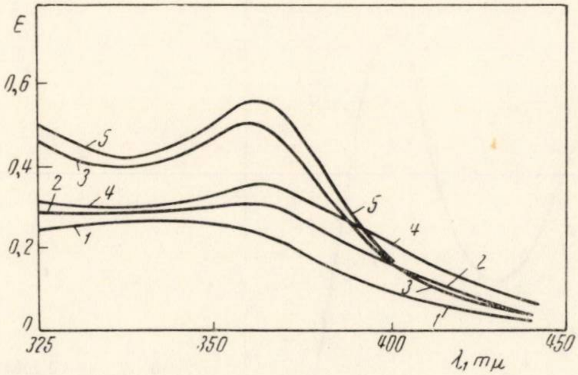


Abb. 4. — Lichtabsorption von Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 4{,}891.10$ $mol^{-4}$ und verschiedenen HCl- und $HClO_4$-Konzentrationen ($l = 0{,}2$cm).
*1*, $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; *2*, $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; $C_{HClO_4} = 2$ mol; *3*, $C_{HCl} = 4{,}10$ mol; $C_{HClO_4} = 4$ mol; *4*, $C_{HCl} = 7{,}75$ mol; *5*, $C_{HCl} = 7{,}75$ mol; $C_{HClO_4} = 2$ mol.

---

* Hinsichtlich der Volumenvergrößerung der organischen Phase bei Extraktionen aus Lösungen mit HCl und $HClO_4$, die unter gewissen Arbeitsbedingungen von uns beobachtet wurden (Tab. 5 Kol. 2), ist ein weiteres Studium eingeplant.

## *Die Ausbeute der Eisenextraktion mit Butylacetat und Butylacetat-Benzolgemisch aus salzsauren Lösungen*

### *Analytische Anwendungen*

Die Extraktion ist aus 5 ml Lösung, bei welchen $C_{HCl} = 7{,}75$ mol und $C_{Fe)III)}$ zwischen $10^{-4}-10^{-3}$ mol lagen, mit 5 ml eines Butylacetat-Benzolgemisches durchgeführt worden, wobei $n_{AB}/n_{AB} + n_B = 0{,}453$.

Das Eisen ist spektralphotometrisch in der organischen Phase bei $\lambda = 362$ mμ bestimmt worden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind auf 5 ml umgerechnet worden und in Tabelle 6 angeführt.

Wie aus den in Tabelle 6 enthaltenen Daten hervorgeht, ist das $C_{HCl} = 7{,}75$ mol und $C_{Fe(III)} = 10^{-4}$ mol mit Butylacetat ausgezogene Eisen praktisch vollständig in der organischen Phase löslich. Die extrahierte Menge schwankt nur sehr wenig in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration und man kann aus Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 10^{-3}$ mol, 97 % Eisen ausziehen, was einem Verhältnis von $C_o/C_a = 34$ entspricht. Ein solches Verhältnis zeigt, daß das Butylacetat als ausgezeichnetes Auszugsmittel für analytische Zwecke verwendet werden kann.

Selbst für ein Gemisch von Butylacetat mit Benzol ist die Ausbeute noch sehr gut, wenn die Molfraktion des ersteren $\gg 0{,}453$ ist.

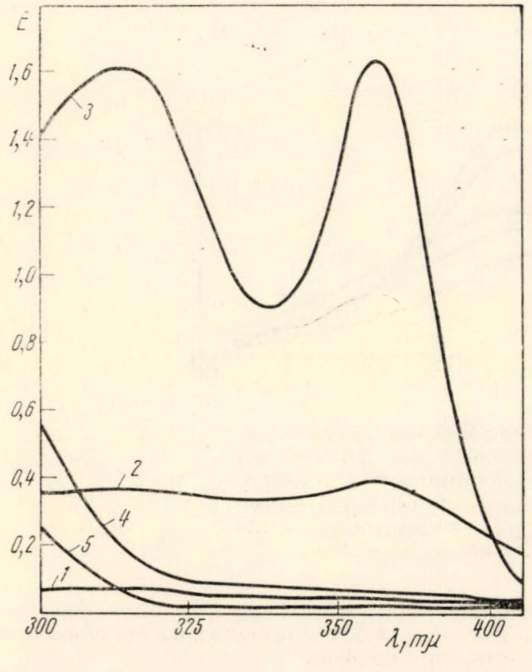


Abb. 5. — Lichtabsorptionskurven einiger Lösungen und Extrakte.
*1*,' Wäßrige Lösungen mit $C_{HCl} = 7{,}75$ mol ($l = 4{,}0$ cm); *2*,' Wäßrige Lösungen mit $C_{HCl} = 7{,}75$ mol und $C_{Fe(III)} = 9{,}782.10^{-5}$ mol ($l = 1{,}0$ cm); *3*, Butylacetatextrakt aus Lösung (*2*), ($l = 2{,}0$ cm); *4*, Salzsaure Lösung, nach der Extraktion mit Butylacetat ($l = 4{,}0$ cm); *5*, Lösung mit $C_{HCl} = 7{,}75$ mol, die nach dem Ausschütteln mit Butylacetat abgetrennt wurde ($l = 4{,}0$ cm).

In Abb. 5 sind die Absorptionskurven der Extrakte und der Lösungen wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß die nach der Extraktion

*Tabelle 6*

**Extraktion von Eisen aus 5 ml Lösung mit $c_{HCl} = 7,75$ mol. $c_{Fe} = 10^{-4} - 10^{-3}$ mol, mittels 5 ml Butylacetat bzw. 5 ml eines Gemisches von Butylacetat und Benzol**

| Lfd Nr. | Küvette $l$, cm | Vol. der organ. Phase nach der Extraktion ml | $E_1$ $\lambda = 362$ mμ | $E_2$ $\lambda = 312$ mμ | $\frac{E_1}{E_2}$ | Co mol Fe/l in der organ. Phase experimentell | Ca mol Fe/l in der wäßrigen Phase berechnet | C mol Fe/l in der ursprünglichen Lösung | $\frac{n_{AB}}{n_{AB} + n_B}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | bezogen auf 5 ml | | | | | | |
| 1 | 0,2 | 4,65 | 0,152 | 0,152 | 1,00 | $9,8.10^{-5}$ | — | $9,8.10^{-5}$ | 1,00 |
| 2 | 0,2 | 4,65 | 0,297 | 0,274 | 1,08 | $19,6.10^{-5}$ | — | $19,6.10^{-5}$ | 1,00 |
| 3 | 0,2 | 4,65 | 0,572 | 0,534 | 1,07 | $37,6.10^{-5}$ | $1,5.10^{-5}$ | $39,1.10^{-5}$ | 1,00 |
| 4 | 0,2 | 4,60 | 0,856 | 0,800 | 1,07 | $56,0.10^{-5}$ | $2,7.10^{-5}$ | $58,7.10^{-5}$ | 1,00 |
| 5 | 0,2 | 4,70 | 1,150 | 1,070 | 1,07 | $75,0.10^{-5}$ | $3,2.10^{-5}$ | $78,2.10^{-5}$ | 1,00 |
| 6 | 0,2 | 4,65 | 1,455 | 1,345 | 1,08 | $95,0.10^{-5}$ | $2,8.10^{-5}$ | $97,8.10^{-5}$ | 1,00 |
| 7 | 0,2 | 4,90 | 0,145 | 0,143 | 1,01 | $9,45.10^{-5}$ | $0,35.10^{-5}$ | $9,8.10^{-5}$ | 0,453 |
| 8 | 0,2 | 4,85 | 0,289 | 0,278 | 1,04 | $19,5.10^{-5}$ | $0,1.10^{-5}$ | $19,6.10^{-5}$ | 0,453 |
| 9 | 0,2 | 4,90 | 0,562 | 0,524 | 1,07 | $37,0.10^{-5}$ | $2,1.10^{-5}$ | $39,1.10^{-5}$ | 0,453 |
| 10 | 0,2 | 4,90 | 0,851 | 0,787 | 1,07 | $55,5.10^{-5}$ | $3,2.10^{-5}$ | $58,7.10^{-5}$ | 0,453 |
| 11 | 0,2 | 4,90 | 1,115 | 1,047 | 1,07 | $75,0.10^{-5}$ | $3,2.10^{-5}$ | $78,2.10^{-5}$ | 0,453 |
| 12 | 0,2 | 4,90 | 1,415 | 1,320 | 1,07 | $92,5.10^{-5}$ | $5,3.10^{-5}$ | $97,8.10^{-5}$ | 0,453 |

in der wäßrigen Phase verbliebene Eisenmenge sehr klein ist. Die Kurven *4* und *5* zeigen den Einfluß, welchen das in der wäßrigen Phase vorhandene Lösungsmittel auf die Absorption bei $\lambda < 325$ mμ hat.

Die Extraktion von Eisen aus Lösungen mit $C_{HCl} = 7,75$ mol in Gegenwart von Al, Mn und Cr ist ebenfalls spektralphotometrisch verfolgt worden.

Zu diesem Zweck sind zunächst die wäßrigen, salzsauren Lösungen zwischen $\lambda = 300-400$ mμ, welche Al, Mn, Cr enthielten, dann ihre Extrakte mit Butylacetat und schließlich die Extrakte in Gegenwart von Eisen untersucht worden.

Die Absorptionskurven der wäßrigen salzsauren Lösungen, welche Al, Mn, Cr enthalten, bzw. deren Butylacetatextrakte, sind in Abb. 6 zu sehen.

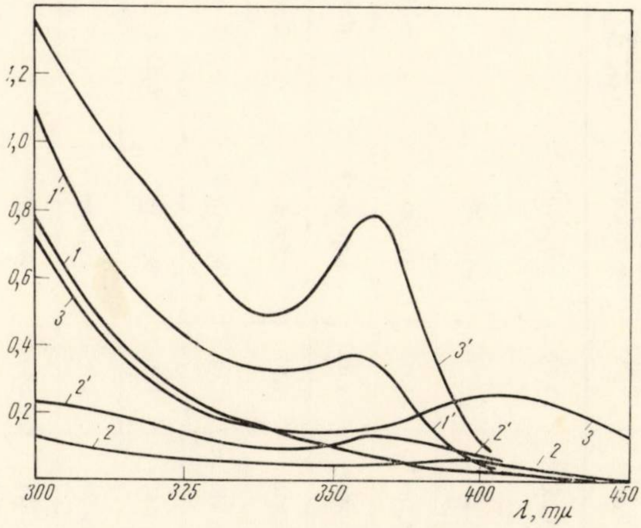


Abb. 6. — Lichtabsorptionskurven der salzsauren Lösungen mit $Al^{3+}$ $Mn^{2+}$, $Cr^{3+}$ und der Butylacetatextrakte aus diesen Lösungen.

$C_{HCl} = 8$ mol; *1*, $C_{Al^{3+}} = 7,2.10^{-2}$ mol; *2*, $C_{Mn^{2+}} = 7,2.10^{-2}$ mol; *3*, $C_{Cr^{3+}} = 7,2.10^{-2}$ mol ($l = 0,2$ cm); *1*; *2'*, ; *3'*, die entsprechenden Extrakte ($l = 1,0$ cm).

Die Absorptionen, welche Al, Mn, Cr zugeschrieben werden können, sind sowohl in den wäßrigen salzsauren Lösungen als auch in den Extrakten viel kleiner als jene mit Eisengehalt.

So z.B. ist in salzsauren Lösungen für $\lambda = 362$ mμ, der mittlere molare Extinktionskoeffizient $\bar{\varepsilon}_{Cr(III)}$ von der Größe $10^1$, während unter denselben Konzentrationsbedingungen $\bar{\varepsilon}_{Fe(III)}$ der Größe $10^3$ angehört. Von den drei Elementen hat Chrom die höchsten optischen Absorptionswerte.

Auf Grund unserer Versuche wurde festgestellt, daß Eisen aus Lösungen mit $C_{HCl} = 6-8$ mol in Gegenwart von Al, Mn, Cr, mittels Extraktion mit Butylacetat bestimmt werden kann, selbst wenn die Konzentration der anderen Elemente 10mal größer ist als die des Eisens. Für die Eisenbestimmung können molare Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in Butylacetat [3] verwendet werden, indem man zwei aufeinanderfolgende Extraktionen vornimmt.

Tabelle 7 zeigt die Absorption einiger Extrakte aus Lösungen, die ausschließlich Eisen enthalten, sowie aus Lösungen, die neben Eisen Al, Mn und Cr in verschiedenen Konzentrationen enthalten.

*Tabelle 7*

**Extraktion von Fe(III) aus salzsauren Lösungen in Gegenwart von Al(III), Mn(II), Cr(III)**

| Lfd. Nr. | $c_{HCl}$ mol/l | $c_{Fe(III)}$ mol/l | $c_{Al(III)} = c_{Mn(II)} = c_{Cr(III)}$, mol/l | Küvette $l$, cm | E λ=362 mμ | λ=340 mμ | λ=312 mμ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7,75 | $0{,}978.10^{-4}$ | — | 1,0 | 0,80 | 0,40 | 0,72 |
| 2 | 7,75 | $0{,}978.10^{-4}$ | $10^{-4}$ | 1,0 | 0,81 | 0,40 | 0,73 |
| 3 | 7,75 | $0{,}978.10^{-4}$ | $10^{-3}$ | 1,0 | 0,81 | 0,41 | 0,78 |
| 4 | 7,75 | $0{,}978.10^{-4}$ | $10^{-2}$ | 1,0 | 0,89 | 0,44 | 0,87 |

## *Das Verhalten von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat*

### a. *Konduktometrische Bestimmungen*

Spektralphotometrische Studien [3] haben gezeigt, daß wasserfreies $FeCl_3$ in Butylacetat teilweise dimerisiert ist. Gleichzeitig konnte die Gleichgewichtskonstante des Dissoziationsvorgangs, der bei der Verdünnung stattfindet, auf experimentellem Wege bestimmt werden.

$$Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons FeCl_4^- + FeCl_2^+ ; \; K = 3.10^{-4}$$

Um diesen Vorgang auch auf anderem Wege nachzuweisen, wurden Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat mittels eines Konduktometers Radelkis, Typ OK—102 bei 21° untersucht.

Die experimentellen Ergebnisse der äquivalenten Leitfähigkeit von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat sind in Tabelle 8, ihre Schwankungen bei verschiedener Verdünnung in Abb. 7 wiedergegeben.

*Tabelle 8*

**Veränderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat, mit der Verdünnung**

| Lfd. Nr. | $c_{Fe}$ mol/l | $\log c_{Fe}$ | $\frac{1}{R}$, $\Omega^{-1}$ | $\Lambda = \frac{1}{R}\, 0{,}5\, \frac{1}{c_{Fe}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $1{,}528.10^{-2}$ | −1,816 | $5{,}50.10^{-6}$ | $1.47.10^{-4}$ |
| 2 | $1{,}528.10^{-3}$ | −2,816 | $1{,}24.10^{-6}$ | $4{,}05.10^{-4}$ |
| 3 | $1{,}528.10^{-4}$ | −3,816 | $0{,}56.10^{-6}$ | $1{,}83.10^{-3}$ |
| 4 | $7{,}64.10^{-5}$ | −4,117 | $0{,}47.10^{-6}$ | $3{,}00.10^{-3}$ |
| 5 | $3{,}05.10^{-5}$ | −4,515 | $0{,}32.10^{-6}$ | $5{,}20.10^{-3}$ |
| 6 | $1{,}528.10^{-5}$ | −4,816 | $0{,}23.10^{-6}$ | $8{,}10.10^{-3}$ |

Die wachsende äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat beweist die Existenz eines Dissoziationsvorganges.

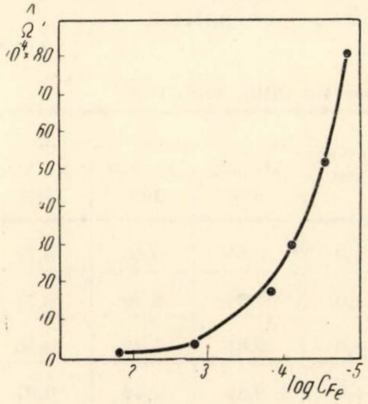


Abb. 7. — Veränderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat.

### b. *Magnetische Bestimmungen*

Um die Dimerisation von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat hervorzuheben, wurden mit einer magnetischen Waage Typ Faraday mit einem Weissschen Elektromagnet magnetische Versuche unternommen.

Zu diesem Zweck wurden vergleichende Bestimmungen zwischen einer Lösung von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat mit $C_{Fe(III)} = 4{,}063$ mol und Dichte 1,215 g/l und einer zweiten Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit $C_{Fe(III)} = 2{,}910$ mol, $C_{HCl} = 4{,}885$ mol und Dichte 1,340 g/ml, die als Etalonlösung diente, ausgefüllt. In der salzsauren Lösung hat das Eisen[27] die Struktur $d^5$.

Die Ergebnisse der magnetischen Bestimmungen sind in Tabelle 9 ersichtlich.

*Tabelle 9*

**Vergleichende magnetische Bestimmungen für Lösungen von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat und $FeCl_3.6H_2O$ in wäßriger Lösung**

| Lfd. Nr. | Intensität Amp. | mol Fe Eichlösung | mol Fe Versuchslösung | $\overline{\alpha}_1$ Eichlösung | $\overline{\alpha}_2$ Versuchslösung | $F_1$ Eichlösung | $F_2$ Versuchslösung | $\chi$ Eichlösung / $\chi$ Versuchslösung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 | $1{,}289.10^{-3}$ | $2{,}078.10^{-3}$ | 90,46 | 89,32 | 3,25 | 3,75 | 0,72 |
| 2 | 1,5 | $1{,}289.10^{-3}$ | $2{,}078.10^{-3}$ | 79,40 | 75,40 | 7,02 | 7,52 | 0,66 |
| 3 | 2,0 | $1{,}289.10^{-3}$ | $2{,}078.10^{-3}$ | 64,40 | 56,01 | 12,25 | 15,20 | 0,77 |
| 4 | 2,5 | $1{,}289.10^{-3}$ | $2{,}078.10^{-3}$ | 57,10 | 46,40 | 14,80 | 17,40 | 0,72 |
| | | | | | | | | Mittel 0,72 |

---

[27] I. B. Bersuker und A. V. Ablov, „Khimicheskaja sviaz v kompleksnykh soedinenjakh." Izd. Nauk, Kishinev, 1962 S 144

Die magnetischen Suszeptibilitäten entsprechen der Formel:

$$\frac{\varkappa_{\text{Probe}}}{\varkappa_{\text{Etalon}}} = \frac{F_{\text{Probe}}}{F_{\text{Etalon}}} \cdot \frac{\text{mol}_{\text{Etalon}}}{\text{mol}_{\text{Probe}}} = 0{,}72$$

Das Verhältnis der magnetischen Momente kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\mu_{\text{Probe}}}{\mu_{\text{Etalon}}} = \sqrt{\frac{\varkappa_{\text{Probe}}}{\varkappa_{\text{Etalon}}}} = 0{,}85.$$

Das Ergebnis ist ein Hinweis für einen Verkleinerungseffekt des magnetischen Moments des Eisens aus einer Lösung von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat, als Folge einer antiferromagnetischen Zwischenaktion Spin-Spin, was auch die Dimerisation anzeigt.

### c. *Löslichkeit von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat*

Das zu Probe bestimmte wasserfreie $FeCl_3$ wurde in einem Thermostat bei 25°±0,1°C, 6, 12, 24 und 36 Stunden lang mit Butylacetat ausgezogen, dabei wurde in bestimmten Abständen geschüttelt. Die Untersuchungen zeigten, daß 6 Stunden zur Sättigung der Lösung genügen.

Nach Filtrieren über eine Filternutsche $G_4$ erhält man eine ölige, stark rotbraun gefärbte Lösung. Nach erneutem Auszug mit Wasser wurde der Eisengehalt gravimetrisch als $Fe_2O_3$ bestimmt.

Die von uns ermittelte Löslichkeit von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat beträgt 4,06 mol Fe/l bei 25°.

### d. *Löslichkeit von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat in Gegenwart von gasförmigem, wasserfreiem HCl*

Es wurde das gleiche Verfahren wie im Falle *c* angewandt, mit dem Unterschied, daß in die Lösung von wasserfreiem $FeCl_3$ in Butylacetat ununterbrochen gasförmiges, wasserfreies HCl eingeleitet wird, welches man vorher mittels Schwefelsäure, Calciumchlorid und Silicagel nochmals trocknet.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Löslichkeit ergaben 3,67 mol Fe/l.

Die Tatsache, daß in Gegenwart von Salzsäure ein großer Teil von $FeCl_3$ in $H^+FeCl_4^-$ übergeht, erklärt die geringere Löslichkeit von letzterem in Butylacetat im Vergleich zu wasserfreiem $FeCl_3$.

e. Zur Vervollständigung des Studiums wurde außerdem die Absorption von wasserfreien $FeCl_3^-$-Lösungen in Butylacetat im sichtbaren Bereich verfolgt. Wenn mit 4 cm-

Küvetten gearbeitet wird, liegt für Lösungen mit $C_{Fe(III)} = 0{,}4$ mol das Maximum bei $\lambda \simeq 690$ mμ. Die Intensität dieses Maximums ist ungefähr $10^3$mal kleiner als diejenige, die für das Maximum bei 340 mμ charakteristisch ist.

Nach der in der Literatur [28] angegebenen Arbeitstechnik wurden von uns durch Erwärmen von $FeCl_3$ in einem Überschuß von $NH_4Cl$ Reflektionsspektren von festem $NH_4FeCl_4$ erhalten.

In diesen Reflektionsspektren treten die zwei charakteristischen Banden von $FeCl_4^-$ hervor, doch sind dieselben in Richtung kleinerer λ verschoben (350 mμ statt 362 mμ, bzw. 280 mμ statt 312 mμ).

Bei sämtlichen von uns durchgeführten Extraktionen wurde jeweils 2 min geschüttelt und die Probe danach zur Trennung der einzelnen Phasen 5 min im Ruhestand belassen.

Für die spektralphotometrischen Bestimmungen verwendeten wir einen UNICAM SP 800.

---

[28] D. Becherescu, I. Menessy und F. Winter, *Bull. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **13**, (1968) (unter Druck).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1601—1607 (1968)

# OXYDES MIXTES AU TITANE. II

## DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU TITANYL-OXALATE D'HEXAMMINOCOBALT(III)

CONST. GH. MACAROVICI et M. STRĂJESCU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, 59—65, str. Donáth

*Reçu le 23 février 1968*

On a étudié la décomposition thermique du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III) par des méthodes thermogravimétriques et thermodifférentielles, spectroscopie en infrarouge, spectroscopie par les rayons X et analyses chimiques. La décomposition thermique commence à 70°, par la perte continue de l'eau d'hydratation et du chlore contenu dans la molécule ; elle est suivie, à partir de 170°, de la perte de l'ammoniac et des ions oxaliques de constitution ; à 330° on signale la présence seulement des oxydes métalliques. Trois oxydes mixtes de titane et de cobalt sont mis en évidence à 420°, 490° et 540°, correspondant à $3TiO_2.Co_2O_3$, $3TiO_2.Co_2O_{2.7}$ et $3TiO_2.2CoO$, respectivement, les deux premiers n'ayant pas encore été mentionnés dans la littérature. On discute la composition et la structure des phases de tranitison.

Dans un travail précédent [1] nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des titanyl-oxalates de cobalt(III)-ammines en phase solide au moyen des réactions dans des solutions aqueuses. Ainsi, par la réaction entre les solutions aqueuses de tétrachlorure de titane, d'acide oxalique et de chlorure d'hexamminocobalt(III), a précipité le titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III), ayant la composition (I)

$$\text{I.}\quad [Ti_3O_2Cl_2(C_2O_4)_6]\ [Co(NH_3)_6]_2.5H_2O$$

Dans le présent travail, on étudie la décomposition thermique de ce produit.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Après la synthèse, le complexe (I) a été maintenu, pendant plusieurs semaines, à l'air, à la température de la chambre.

On a procédé à l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle à l'aide de l'appareillage construit dans les ateliers de l'Institut, sans enregistrement automatique. Le traitement thermique a eu lieu en présence des produits de décomposition du complexe étudié, qui

---

[1] C. G. Macarovici et M. Străjescu, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

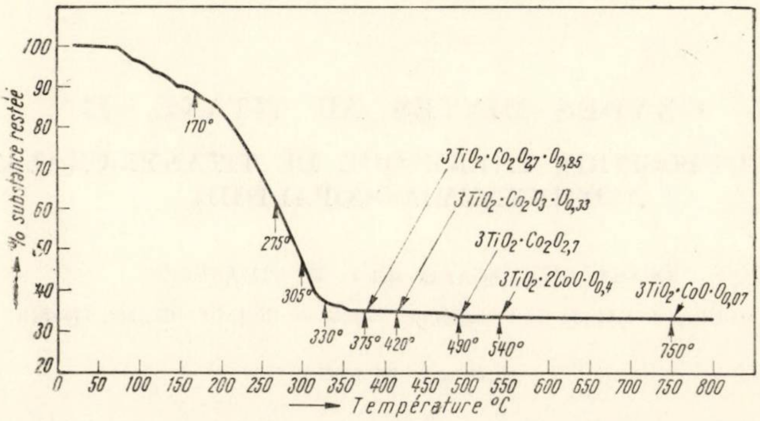


Fig. 1. — Courbe thermogravimétrique du titanyl-oxalat d'hexamminocobalt(III), (I). (Par $Co_2O_{2,7}$ on a noté de manière simplifiée $\frac{2}{3}$ $Co_3O_4$).

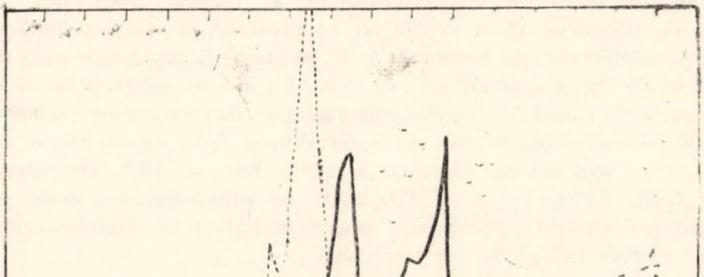


Fig. 2. — Courbes thermodifférentielles du titanyl-oxalate hexamminocobaltique (*1*) (ligne continue) ; du chlorure hexamminocobaltique (*2*) (ligne interrompue) ; de l'acide titanyloxalique (*3*) (ligne pointillée).

pouvaient quitter l'espace de chauffage par des non-étanchéités. La vitesse de chauffage a été de 6°/minute, pendant toute la durée du chauffage.

Après avoir tracé les courbes thermogravimétrique et thermodifférentielle, on a effectué une fois de plus, sur d'autres échantillons, la décomposition du composé analysé (I), aux températures auxquelles, sur la courbe thermodifférentielle, on a enregistré des effets thermiques. Avant de les retirer du four, on a tempéré les échantillons, pendant une demi-heure, à la température respective. Les échantillons amenés à la température de la chambre, ont été soumis ensuite à l'analyse chimique, l'analyse spectrale en infrarouge et l'analyse röntgen.

*Tableau 1*

**Données de l'analyse chimique des produits de la décomposition thermique du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt (III)**

| N° | Température à laquelle on a retiré l'échantillon °C | Analyse Chimique % | | | | | | Couleur |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ti | Co | C | H | N | Cl | |
| 1 | de la chambre* | 12,05<br>(12,10) | 9,95<br>(9,94) | 12,14<br>(12,15) | 4,00<br>(3,90) | 14,98<br>(14,16) | 6,08<br>(5,98) | jaune-orange |
| 2 | 170** | 13,53<br>(13,79) | 11,10<br>(11,31) | 14,00<br>(13,83) | 2,19<br>(3,48) | 16,21<br>(16,13) | —<br>— | jaune-orange |
| 3 | 275 | 20,10 | 16,49 | 13,60 | 1,99 | 5,83 | — | violacé |
| 4 | 305 | 26,97 | 22,13 | 8,05 | 1,19 | 3,90 | — | bleu-gris |
| 5 | 330 | 32,79 | 26,90 | 1,20 | 0,23 | 1,45 | — | vert foncé-gris |
| 6 | 375 | 34,66 | 28,43 | — | — | — | — | **** |
| 7 | 420 | 34,98 | 28,69 | — | — | — | — | **** |
| 8 | 490 | 35,87 | 29,42 | — | — | — | — | *** |
| 9 | 540 | 36,28 | 29,76 | — | — | — | — | **** |
| 10 | 750*** | 36,78<br>(36,88) | 30,17<br>(30,26) | —<br>— | —<br>— | —<br>— | —<br>— | vert-clair |

* Les chiffres entre les parenthèses sont ceux calculés pour le composé (I);

** Idem pour $[TiO(C_2O_4)_2]_3[Co(NH_3)_6]_2$, anhydre et sans chlore;

*** Idem pour $3TiO_2 \cdot 2CoO$;

**** Différentes nuances de vert.

Le titane et le cobalt ont été dosés chimiquement d'après les méthodes classiques et le carbone, l'azote et le chlore par les méthodes micro, connues.

Les spectres d'absorption en infrarouge ont été réalisés au moyen d'un appareil UR-10, Carl Zeiss — Iéna, sur des disques de bromure de potassium.

Les spectres de rayons X ont été effectués à l'aide d'un appareil TUR-60 Dresden, par la méthode des poudres, selon Debye-Scherrer.

Dans la figure 1 est représentée la courbe thermogravimétrique du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III). Sur cette courbe sont indiquées les températures auxquelles ont été faites les épreuves successives, inscrites aussi au tableau 1.

Dans la figure 2 sont tracées les courbes thermodifférentielles du complexe (I) synthétisé par nous, du chlorure d'hexamminocobalt(III) et de l'acide titanyl-oxalique, plus précisément du produit obtenu par évaporation au séchage du mélange de solutions aqueuses de $TiCl_4$ et d'acide oxalique au rapport $1Ti:2C_2O_4H_2$.

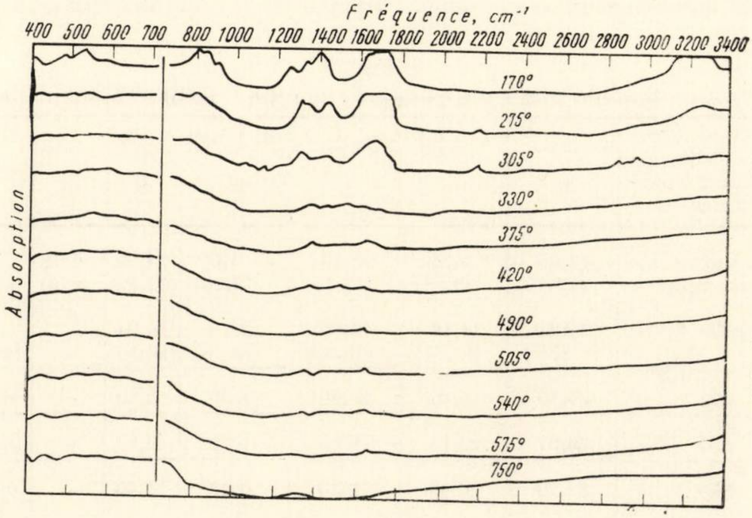


Fig. 3 — Spectres d'absorption en infrarouge du titanyl-oxalate hexamminocobaltique, soumis à la décomposition thermique. Sur les courbes sont notées les températures auxquelles ont été retirés les échantillons du four.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La décomposition du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III) commence à 70° (fig. 1), par la perte continue de l'eau d'hydratation et du chlore contenu dans la molécule, tel que l'on obtient, à 170°, le produit anhydre ayant la composition et la structure suivantes

II. $[TiO(C_2O_4)_2]_3[Co(NH_3)_6]_2$

Le micro-effet exothermique marqué sur la courbe thermodifférentielle à 160° est probablement dû au processus d'oxydation d'un atome de titane à TiO, qui se maintient comme tel dans l'anion du complexe après l'élimination du chlore.

Le comportement ultérieur du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III) anhydre suggère, à l'accroissement de la température, une réduction du Co (III) à Co (II) [2], parce que, à une température supérieure à 170°, commence immédiatement la décomposition puissante de l'hexammine de cobalt contenue dans le composé, avec dégagement d'ammoniac.

Etant donné que le commencement de la décomposition de l'ion hexamminocobaltique a lieu également après 170°, dans notre cas, comme dans le cas du chlorure d'hexamminocobalt(III) étudié à part, on peut supposer que la réduction du Co(III) à Co(II) s'est produite un peu avant 170° et également sur la base des électrons cédés par les ions $Cl^-$ compris dans la molécule initiale. [2]

---

[2] N. Tanaka et M. Nanjo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1330 (1964).

La courbe thermodifférentielle indique, à 275°, le commencement d'un effet exothermique qui se superpose à l'effet endothermique dû à la décomposition de l'échantillon, et la résultante de ces deux effets contraires apparaît sous la forme d'un maximum petit et aplati à environ 305°.

La courbe thermogravimétrique marque la cessation de la perte en poids de l'échantillon à 330° et par la suite son tracé est presque horizontal, enregistrant toutefois deux pertes, petites et brusques à 350° et 460°. En même temps, la courbe thermodifférentielle signale, à 330°, le commencement d'un puissant effet exothermique avec un point d'inflexion à 375° et un maximum à 420°. Puis la courbe enregistre un autre effet exothermique à 490° et un puissant effet exothermique à 540°, après quoi la courbe thermodifférentielle ne marque plus aucun effet thermique jusqu'à 1000°, température jusqu'à laquelle on a poursuivi l'observation.

La comparaison des spectres d'absorption en infrarouge du composé anhydre (II) et des échantillons à différentes températures, plus élevées, révèle de grandes différences.

Le spectre en IR du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III) déshydraté présente les bandes d'absorption spécifiques de l'ion hexamminocobaltique(III)[2,3] à 3310–3120, 1660–1630, 1335, 860, 820, 530, 485, 410 $cm^{-1}$, superposées en partie aux bandes d'absorption spécifiques de l'ion titanyl-oxalique [4] ou de l'ion oxalique des oxalates métalliques complexes[4-8] à savoir à 1735–1660, 1420–1390, 1260, 905, 810, 530, 485 et 420 $cm^{-1}$. L'apparition des bandes élargies correspondant aux vibrations des groupes $NH_3$ et $COO^-$ pourrait s'expliquer par la formation des ponts entre ces deux groupes. La disparition de certaines bandes du spectre en IR du complexe anhydre(II), le décroissement en intensité des autres bandes, les déplacements des bandes originales ou l'apparition de nouvelles bandes indiquent qu'une série de liaisons ont faibli sous l'action du traitement thermique [5] ou disparu, ou bien la formation de nouvelles liaisons.

Le spectre de l'échantillon à 275° montre qu'il existe encore des ions hexamminocobaltiques(III), bien que la bande d'absorption de la région 3200 $cm^{-1}$ ait faibli en intensité, mais les bandes à 1640 et 1320 $cm^{-1}$ persistent encore. Cela révèle que, parallèlement à l'élévation de la température, a lieu une réduction progressive du Co(III) à Co(II),[2,5] favorisant de la sorte la décomposition thermique.

[3] K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds», John Wiley & Sons, Inc., New York, Londres, 1963, p. 149.

[4] L. G. VLASOV, B.V. STRIJKOV, A. V. LAPITSKII et M. A. SALIMOV, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **145**, 1055 (1962).

[5] K. NAKAMOTO, loc. cit., p. 211.

[6] N. TANAKA et M. NANJO, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **40**, 330 (1967).

[7] L. J. BELLAMY, «The infra-red spectra of complex molecules», Methuen & Co Ltd., Londres, 1960, p. 169.

[8] J. FUJITA, A. E. MARTELL et K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324 (1962).

La disparition de la bande à 1260 $cm^{-1}$ et le déplacement de la bande de 1400 à 1440 $cm^{-1}$ démontrent[9] la formation des oxalates simples de titane ou de cobalt, par conséquent la destruction de la structure complexe de l'ion titanyl-oxalique[10]. L'élargissement de la bande d'absorption à 1730—1620 $cm^{-1}$ [11] indique la possibilité de la formation d'oxalates de titane ou (et) de cobalt par un réarrangement dans le cadre de la molécule, mais aussi un affaiblissement de la liaison métal-carboxyle, ce qui permet une manifestation plus forte des vibrations des groupes carboxyliques. L'affaiblissement des liaisons Ti—O et Co—N est mis en évidence aussi par l'aplatissement des bandes spécifiques de ces liaisons dans la région 900—400 $cm^{-1}$.

En accord avec les affirmations ci-dessus, on surprend un produit intermédiaire où le rapport entre les constituants est $3(TiO) : 4(C_2O_4) : 2(Co) : 3 (NH_3)$. La modification de la couleur de la substance du jaune-orange au violacé, le dégagement important d'ammoniac, ainsi que l'apparition d'une structure cristalline, mise en évidence par le spectre röntgen, soulignent la présence du Co(II) dans l'échantillon, à 275°.

A une température plus élevée (305°), le spectre d'absorption en infrarouge confirme le comportement d'autres oxalato-complexes[6], par l'affaiblissement plus accentué encore de l'intensité d'absorption des bandes à 3300—3200, 1700—1600, 1440 et 1320 $cm^{-1}$, accompagné d'un léger déplacement de celles-ci vers des fréquences plus hautes, ainsi que l'apparition des bandes de faible intensité à 1180 et 1050 $cm^{-1}$. Certaines particularités spécifiques des deux métaux ou de leurs oxydes, qui apparaissent dans notre système, compliquent le processus de décomposition. Ainsi, dans le spectre d'absorption en infrarouge de l'échantillon à 305°, apparaissent des bandes de vibration correspondant au groupe méthylène ($-CH_2-$), comme les deux maximums d'intensité à 2925 et 2855 $cm^{-1}$, auxquels on peut ajouter la bande faible à 1050 $cm^{-1}$, ainsi que la bande du groupe ($NH^-$), à 2170 $cm^{-1}$. La formation de ces deux nouveaux groupes peut s'expliquer par l'activité catalytique du cobalt métallique qui peut apparaître dans le système, ainsi que de l'oxyde de cobalt, dont la formation est démontrée par l'effet exothermique enregistré à 305°, ainsi que par la formation du groupe $CN^-$, catalysé par $Co_3O_4$ [12].

La présence dans le système du cobalt pyrophorique ou d'une combinaison pyrophorique est signalée par la combustion avec incandescence qui se produit immédiatement au-dessus de la température de 305°. Pendant cette combustion, on a décelé un dégagement d'acide cyanhydrique ou de dicyane.

Par conséquent, le processus qui a lieu dans l'intervalle de chauffage de 275 à 330° consiste en plusieurs réactions parallèles et consécutives.

A 330°, l'échantillon englobe une quantité appréciabe d'oxygène, qu'il retient mécaniquement, fait qui est spécifique du $Co_3O_4$, tel que, l'oxyde mixte correspondant à cette température, si l'on néglige les autres constituants de l'échantillon, serait : $(TiO_2)_3 \cdot (Co_2O_{2.7})\ O_{1.66}$.

---

[9] L. J. BELLAMY, loc. cit., p. 174.

[10] B. V. STRIJKOV, A. V. LAPITSKII et L. G. VLASOV, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 2009 (1960).

[11] L. J. BELLAMY, loc. cit., p. 15 et 265.

[12] K. SASAKI, Jap. Pat. 4770, 1953; *Chem. Abstr.*, **48**, 11739g (1954).

Le spectre de diffraction des rayons X, après avoir indiqué pour l'échantillon à 305° une structure amorphe, présente des bandes diffuses pour l'échantillon à 330°, dues sans doute à l'apparition dans le système d'une petite quantité d'oxyde mixte cristallin.

Le fait que la courbe thermodifférentielle de l'acide titanyl-oxalique solide présente un puissant effet exothermique à 375° et la courbe similaire du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III), un point d'inflexion à la même température, ainsi que le fait que l'analyse chimique et le spectre d'absorption en infrarouge révèlent qu'il n'y a plus que ces deux oxydes dans le système, prouvent que les effets thermiques à 375° sont dus à la formation ou au réarrangement d'un réseau cristallin. Il se forme à 375° un réseau spécifique $TiO_2$, qui se transforme directement en un réseau mixte de titane et cobalt, stable, à 420°.

D'ailleurs, à partir de 375° et vers des températures plus élevées, le système d'oxydes mixtes passe par une gamme d'oxydes de transition, où l'on rencontre, à côté de $TiO_2$, des oxydes de cobalt au rapport Co : O, décroissant. Vu que l'on connaît des oxydes mixtes dans lesquels interviennent $Co_2O_3$ et CoO, à côté d'un autre oxyde métallique, mais aucun où intervienne $Co_3O_4$, nous estimons que l'effet exothermique de la courbe thermodifférentielle du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt(III), enregistré à 420°, est dû à la formation du réseau cristallin de l'oxyde mixte $(TiO_2)_3 \cdot Co_2O_3$, qui retient encore physiquement 0,33 d'O, l'effet à 490° à un réseau instable qui correspond à la formule chimique $(TiO_2)_3 \cdot Co_2O_{2.7}$, sans excès d'oxygène, et celui à 540° à la formation du réseau $(TiO_2)_3 \cdot (CoO)_2$ où, à cette température, sont encore retenus 0,4 d'O, pour que, à 750°, la quantité d'oxygène retenu physiquement soit de 0,07 d'O à 1 mole d'oxyde mixte.

Les spectres d'absorption en infrarouge, quoiqu'ils ne soient pas tout à fait spécifiques, présentent des différences plus évidentes dans la région de 1700 à 1200 $cm^{-1}$, à savoir : 3 maximums larges et aplatis, d'intensité faible, à 1635, 1520 et 1375 $cm^{-1}$, pour $(TiO_2)_3 \cdot Co_2O_3$ (420°) ; deux maximums similaires à 1635 et 1350 $cm^{-1}$, pour $(TiO_2)_3 \cdot Co_2O_{2.7}$ (490°) ; un maximum très intense à 440 $cm^{-1}$, un pont d'intensité faible à 1380—1280 $cm^{-1}$ pour $(TiO_2)_3 \cdot (CoO)_2$ (540°). Dans les spectres d'absorption de tous les oxydes, on constate une absorption large et décroissante de 3400 $cm^{-1}$ vers 1600 $cm^{-1}$ et une absorption large et très intense entre 750 et 400 $cm^{-1}$.

A une investigation sommaire, les spectres de diffraction des rayons X semblent révéler le fait qu'à partir de 420° il se forme un réseau cristallin qui se maintient jusqu'à la température de 800°, étudiée par nous.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1609–1616 (1968)

# GLEICHGEWICHTE IN LÖSUNGEN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN VOM TYPUS $AB_2$

## NOMOGRAMME FÜR DIE ERMITTLUNG DER BILDUNGSKONSTANTEN

J. ZSAKÓ

von der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai Universität, Cluj, str. Arany János, 11

*Eingegangen am 5. Februar 1968*

Es wird die Abhängigkeit der Konzentration der freien Zentralionen von den Bildungskonstanten und von der Zusammensetzung der Lösungen erörtert. Es wird eine Methode vorgeschlagen zur Bestimmung der zwei stufenweisen Bildungskonstanten durch Messung von 3 Elektrodenpotentialen. Die Diagramme und Gleichungen umfassen alle prinzipiell möglichen Fälle.

In vorliegender Arbeit wird die Möglichkeit besprochen, Nomogramme in einer Weise zu konstruieren, die die Ermittlung der Bildungskonstanten rasch und mit möglichst wenig experimentellen Angaben gestaltet, ohne dadurch die Genauigkeit der Ergebnisse zu beeinträchtigen. Zu diesem Zwecke benutzte man die einfachste Komplexverbindung, vom Typ $AB_2$ und setzte voraus daß die Konzentration der Zentralionen experimentell zu erhalten ist.

Die Bildung eines komplexen Moleküls, Anions oder Kations geht stufenweise, entsprechend Gl. (1) und (2), vor sich

$$A + B \rightleftharpoons AB \qquad K_1 = \beta_1 = \frac{[AB]}{[A]\ [B]} \tag{1}$$

$$AB + B \rightleftharpoons AB_2 \qquad K_2 = \frac{[AB_2]}{[AB]\ [B]} \tag{2}$$

wo $K_1$ und $K_2$ die den jeweiligen Stufen entsprechenden Bildungskonstanten sind. Der gesamte Prozeß entspricht der Gleichung

$$A + 2\ B \rightleftharpoons AB_2 \qquad \beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[AB_2]}{[\mathrm{A}]\ [\mathrm{B}]^2} \tag{3}$$

wo $\beta_2$ die Gesamtbildungskonstante darstellt.

Für eine Mischung in welcher die analytische Konzentration des Zentralions $c_A$, und die des Liganden $c_B$ ist, gelten folgende Gleichungen :

$$c_A = [A] + [AB] + [AB_2] \tag{4}$$

$$c_B = [B] + [AB] + 2\,[AB_2] \tag{5}$$

Aus dem obigen Gleichungssystem (1), (3), (4) und (5) geht durch Ausscheidung der Konzentrationen $[A]$, $[AB]$ und $[AB_2]$ folgende Beziehung hervor:

$$\beta_2[B]^3 + [(2c_A - c_B)\,\beta_2 + \beta_1]\,[B]^2 + [(c_A - c_B)\,\beta_1 + 1]\,[B] - c_B = 0 \tag{6}$$

Durch die Lösung dieser Gleichung dritten Grades erhält man die Konzentration des freien Liganden $[B]$. Mit Hilfe dieser Konzentrationswerte kann man die Konzentration des freien Zentralions berechnen, mit Benutzung der folgenden, aus Gl. (1), (3) und (5) gewonnenen Gleichung:

$$[A] = \frac{c_A}{1 + \beta_1\,[B] + \beta_2\,[B]^2} \tag{7}$$

Unser erstes Ziel war die Ermittlung derjenigen Abschnitte der Titrationskurven die für die Ermittlung der einzelnen Bildungskonstanten am geeignetsten sind. Zuerst suchten wir den Bereich in welchem die Konzentration des Zentralions gegen die Änderung von $\beta_2$ am empfindlichsten ist. Mit Hilfe der Gl. (6) und (7) errechneten wir die theoretischen Kurven, die der Titration einiger Ligandenlösungen $B$ mit dem Zentralion $A$ entsprechen. Der $K_1$-Wert wurde konstant gehalten und der $\beta_2$-Wert wurde geändert. Als Beispiel geben wir in Abb. 1. die Titrationskurven für $K_1 = 10^2$ und $c_B = 1$ an. Wie ersichtlich, ist am

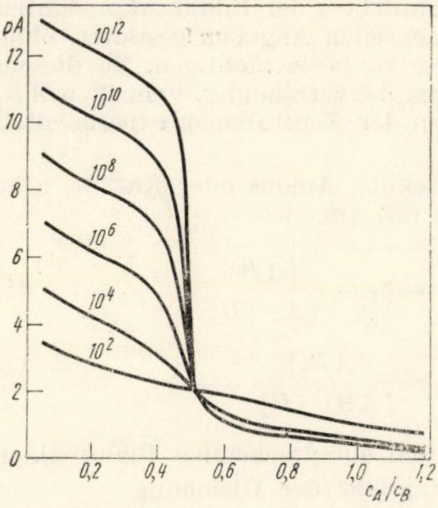


Abb. 1. Theoretische Titrationskurven für $K_1 = 10^2$ und $c_B = 1$.

Die Ziffern neben den Kurven zeigen den Wert der Konstante $\beta_2$ an.

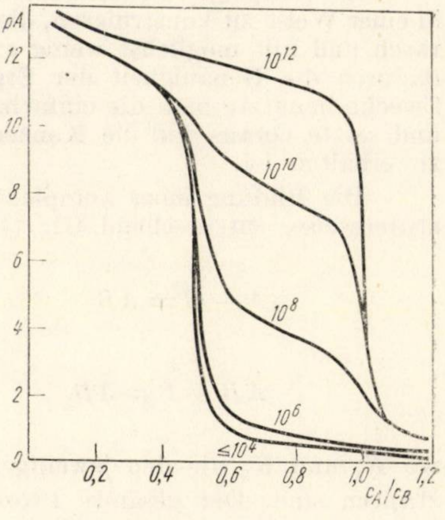


Abb. 2. Theoretische Titrationskurven für $\beta_2 = 10^{12}$ und $c_B = 1$.

Die Ziffern neben den Kurven zeigen den Wert der Konstante $K_1$ an.

Anfang der Titration die Konzentration des Zentralions von $\beta_2$ stark beeinflußt, während beim Molverhältnis $c_A/c_B > 0{,}5$ die Konzentration $[A]_1$ sich mit $\beta_2$ sehr wenig ändert und sogar ganz unabhängig wird, wenn $\beta_2 \gg 10^6$.

Danach wurde der $\beta_2$-Wert konstant gehalten während $K_1$ verschiedene Werte erhielt. Als Beispiel geben wir in Abb. 2 die Titrationskurven für $\beta_2 = 10^{12}$ und $c_B = 1$. Wie ersichtlich, ist am Anfang der Titration $[A]$ ganz unabhängig von $K_1$ (mit Ausnahme des Falles wenn $K_2 = 10^2$). Wenn dagegen $c_A/c_B > 0{,}5$ wird der $[A]$-Wert von $K_1$ sehr stark beeinflußt.

Aus diesen Ergebnissen kann die Folgerung gezogen werden, daß für die Ermittlung des Wertes $\beta_2$ die Messungen für $[A]$ beim Molverhältnis $0{,}1 \leqslant c_A/c_B \leqslant 0{,}4$ vorgenommen werden müssen, während für die Ermittlung von $K_1$ diese bei Molverhältnissen von $0{,}6 \leqslant c_A/c_B \leqslant 0{,}9$ vorzunehmen sind.

Um ein geeignetes Nomogramm zu konstruieren, wählten wir die Molverhältnisse 0,1 und 0,8. Für diese Fälle wurde der Einfluß von $\beta_2$, $K_2$ und der Konzentration $c_B$ auf den Wert der Konzentration $[A]$ verfolgt. Durch die Berechnung von etwa 1000 $[A]$-Werten erhielten wir einen klaren Überblick über diesen Einfluß. Die Hauptfolgerungen sind:

1. Die Konzentration $[A]$ ändert sich systematisch in einem weiten $\beta_2$-, $K_2$- und $c_B$-Bereich, was die Konstruktion einiger Nomogramme ermöglicht.

2. Die Konstante $\beta_2$ kann man potentiometrisch stets dann erhalten, wenn die Komplexverbindung praktisch nicht vollständig dissoziiert ist.

3. Die Ermittlung von $K_1$ ist nicht immer möglich, denn es gibt Bereiche in denen $[A]$ von $K_1$ gar nicht beeinflußt ist. Wenn wir ein Elektrodenpotential mit einer Genauigkeit von 1 mV reproduzierbar messen können, so wird die Ermittlung von $K_1$ möglich, wenn

$$\lg K_2 \leqslant 2 + \sqrt{\beta_2} \tag{8}$$

Wenn $\beta_2 = 10^{20}$, so kann man zum Beispiel $K_1$ nur dann ermitteln, wenn sie größer ist als $10^8$. Aus Gl. 8 ist ersichtlich, daß im Falle weniger beständiger Komplexverbindungen die Möglichkeiten noch beschränkter sind.

4. Für das Molverhältnis $c_A/c_B = 0{,}1$ wird das Elektrodenpotential nur dann von $K_1$ beeinflußt, wenn

$$\lg K_2 c_B \leqslant 2 \tag{9}$$

Diese Bedingung reicht nur dann aus, wenn $\lg \beta_2 > 4$. Im entgegengesetzten Falle bleibt Gl. (9) nur in konzentrierten Lösungen gültig, da praktisch in verdünnten Lösungen eine vollständige Dissoziation eintritt.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann folgende Methode vorgeschlagen werden:

Es wird eine Lösung mit dem Molverhältnis $c_A/c_B = 0{,}1$ dargestellt und die Konzentration des freien Zentralions $[A]_1$ ermittelt. Darauf verdünnt man die Lösung aufs 10fache und mißt abermals $[A]_1$. Es bestehen 3 Fälle:

*1. Fall.* Wenn $[A]_1$ genau um eine Größenordnung zunimmt, so wird die Konzentration des Zentralions von $K_1$ nicht beeinflußt und $\beta_2$ kann gemäß der Gleichung

$$\lg\ \beta_2 = p\,A_1 + pc - 0{,}806 \qquad (10)$$

unmittelbar berechnet werden. In dieser Gleichung ist $pA_1 = -\lg\ [A]_1$ und $pc = -\lg\ c_B$.

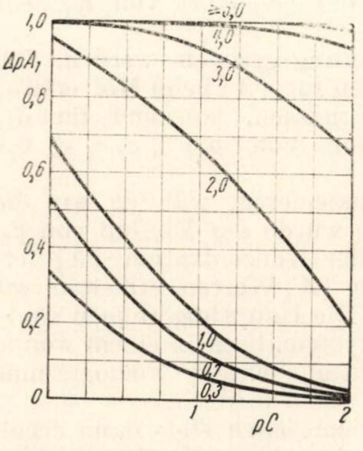


Abb. 3. Die Zunahme der Konzentration des Zentralions bei zehnfacher Verdünnung in Abhängigkeit von der Gesamtligandenkonzentration $c_B$. $(c_A/c_B = 0{,}1)$. Die Ziffern neben den Kurven zeigen den Wert der Konstante $K_2$ an.

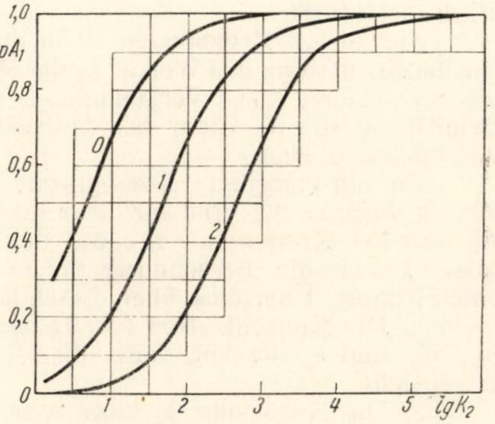


Abb. 4. Die Zunahme der Konzentration des Zentralions bei zehnfacher Verdünnung in Abhängigeit von $K_2$ $(c_A/\,c_B = 0{,}1)$. Die Ziffern neben den Kurven zeigen den Wert $pc$ an.

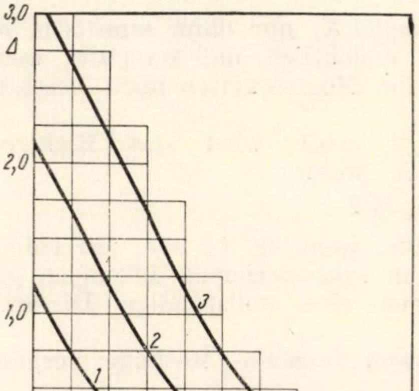


Abb. 5. Die Korrektur Δ aus Gl. (11) in Abhängigkeit von $K_2$. Die Ziffern neben den Kurven zeigen $pc$ an, für die Lösungen in welchen $pA$ gemessen ist.

*2. Fall.* Ist die $[A]_1$-Zunahme kleiner als eine Größenordnung, so hängt, wie aus Abb. 3 ersichtlich, diese Zunahme (das heißt die $pA_1$-

Abnahme) sowohl von $K_2$ als auch von $c_B$ ab. Das gestattet gleichzeitige Ermittlung der beiden Konstanten $\beta_2$ und $K_2$.

Abbildung 4 stellt die $pA_1$-Abnahme $\Delta pA_1 = pA_a - pA_b$ dar (Index $a$ weist auf die Ausgangs-, $b$ auf die verdünnte Lösung hin) und zwar in Abhängigkeit von den $K_2$-Werten, für die Ausgangskonzentration $c_B = 1$; 0,1 und 0,01. Aus Abb. 4 ist $K_2$ unmittelbar abzulesen. Der genaue $K_2$-Wert kann am besten ermittelt werden, wenn zuerst eine 0,1 molare Lösung für den Liganden dargestellt wird.

Ist die Konstante $K_2$ bekannt, so wird die Ermittlung von $\beta_2$ möglich. Zu diesem Zweck benützt man die Gleichunng

$$\lg \beta_2 = pA_1 + pc - (0{,}806 + \Delta) \qquad (11)$$

in welcher $\Delta$ eine Korrektur ist. Diese Korrektur ist eine eindeutige Funktion der Konstante $K_2$ und der Konzentration $c_B$, und aus Abb. 5. abzulesen.

Der ermittelte $\beta_2$-Wert gilt nur wenn

$$\lg c_B \sqrt{\beta_2} > 2 \qquad (12)$$

*3. Fall.* Wenn bei der Verdünnung $pA_1$ zunimmt ($[A]_1$ abnimmt), oder wenn Gl. (12) nicht gilt, kann man weder $\beta_2$ noch $K_2$ aus den bisherigen Angaben ermitteln.

Aus dem bisherigen ist erischtlich, daß im 2. Fall die Ermittlung der beiden Bildungskonstanten durch Messung von zwei Potentialen zu lösen ist. Im 1. Falle kann man auf diese Weise nur $\beta_2$ erhalten aber im 3. Fall weder $K_2$ noch $\beta_2$.

In den letzten beiden Fällen (1 und 3) muß die Konzentration des freien Zentralions $[A]_2$ in einer Lösung mit Molverhältnis $c_A/c_B = 0{,}8$ durch Elektrodenpotentialmessung bestimmt werden und daher auch dieser Wert berücksichtigt werden.

Im obigen 1. Fall gibt es zwei Möglichkeiten:

*Fall 1a.* Ist in einer Lösung mit Molverhältnis 0,8 die Größe $p(A_2/c) = \lg c_B - \lg [A]_2 = 0{,}52$, so hängt das Elektrodenpotential nicht von dem $K_1$-Wert ab (mit angenommener Meßgenauigkeit von $\pm$ 1 mV). Es ist also unmöglich in diesem Falle die Konstanten $K_1$ und $K_2$ potentiometrisch einzeln zu ermitteln. Nur ihr Produkt $\beta_2 = K_1K_2$ kann erhalten werden. Außerdem ist bekannt, daß gemäß der Gleichung (8)

$$\lg K_2 > \sqrt{\beta_2} + 2 \quad \text{oder} \quad \lg K_1 < \sqrt{\beta_2} - 2 \qquad (13)$$

*Fall 1b.* Ist $p(A_2/c)$ größer als 0,52, so kann der $\beta_1$- oder der $K_1$-Wert aus dem Diagramm in Abb. 6 abgelesen werden. Dieses Diagramm ist jedoch nur beschränkt anwendbar. Für stabile Komplexe, kann man, wenn $\lg c_B \sqrt{\beta_2} \geqslant 3$, Abb. 6 nur bis $p(A_2/c) = 0{,}63$, und wenn $\lg c_B \sqrt{\beta_2} \geqslant 4$, bis $p(A_2/c) = 1{,}82$ benützen. Überschreitet $p(A_2/c)$ diese Grenze, können die in Abb. 7 gegebenen Diagramme benützt und $\lg K_2$ unmittelbar gelesen werden. Wie aus diesem Diagramm ersichtlich, gehen die Kurven in je eine Gerade über, was ermöglicht, wenn

$$\lg \beta_2 [A]_2 > 6{,}25 + pc \qquad (14)$$

$K_1$ durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\lg K_1 = \frac{1}{2}\,(pA_2 + \lg\ \beta_2\, c_B + 0{,}255) \qquad (15)$$

Im obigen 3. Fall gibt es zwei Möglichkeiten:

*Fall 3a.* Ist die Komplexverbindung nicht zu unbeständig und ist $K_2$ nicht zu groß, so können die beiden Konstanten ermittelt werden.

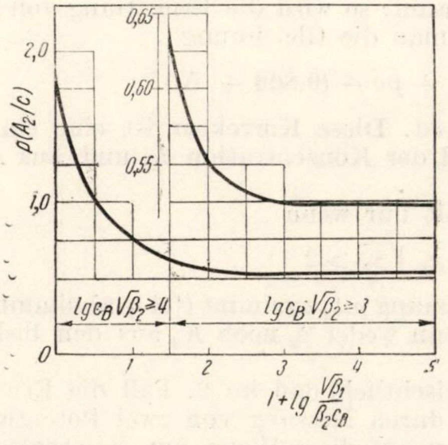


Abb. 6. Die Ermittlung der Konstante $\beta_1 = K_1$, wenn $\beta_2$ bekannt und $pA$ in einer Lösung mit Molverhältnis $c_A/c_B = 0{,}8$ gemessen wird.

Die obere Kurve reproduziert den zweiten Teil der unteren Kurve, in einem größeren Maßstab für $p\,(A/c)$.

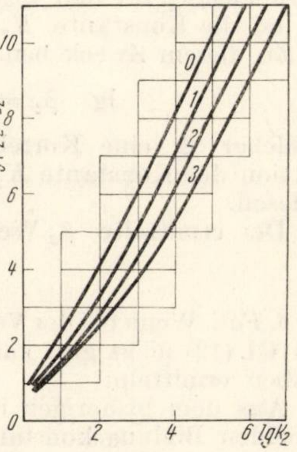


Abb. 7. $\lg \beta_2[A]_2$ in Abhängigkeit von $\lg K_2$. ($c_A/c_B = 0{,}8$).

Die Ziffern neben den Kurven zeigen den Wert von $pc$ an.

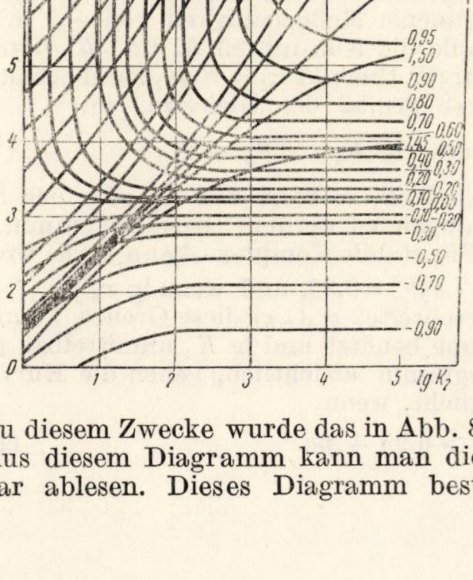


Abb. 8. Nomogramme zur Ermittlung der Konstanten $\beta_2$ und $K_2$ im 3. Falle.

Die Ziffern neben den Kurven von $-0{,}90$ bis $1{,}00$ bedeuten $pA_1$ und von $1{,}45$ bis $5{,}50$ den Wert $pA_2$.

Zu diesem Zwecke wurde das in Abb. 8 dargestellte Diagramm konstruiert. Aus diesem Diagramm kann man die Konstanten $\beta_2$ und $K_2$ unmittelbar ablesen. Dieses Diagramm besteht aus zwei Kurvenfamilien. Die erste Familie gibt den geometrischen Ort der $\beta_2$—$K_2$-Paare an, die einem konstanten $\Delta pA_1$-Wert entsprechen, wenn eine Lösung mit $c_B = 0{,}1$ und $c_A/c_B = 0{,}1$ zehnfach verdünnt wird. Die Ziffern von —0,90 bis 1,00 geben die entsprechenden konstanten $\Delta pA_1$-Werte an.

Die zweite Familie gibt den geometrischen Ort der $\beta_2$—$K_2$-Paare an, die einem konstanten $pA_2$-Wert entsprechen, falls die Konzentration des freien Zentralions in einer Lösung mit $c_B = 0{,}1$ und $c_A/c_B = 0{,}8$ bestimmt wird. Die Ziffern von 1,45 bis 5,50 geben die entsprechenden konstanten $pA_2$-Werte an. Wenn die nötigen $\Delta pA_1$- und $pA_2$-Werte experimentell bestimmt sind, so können die entsprechenden $\beta_2$- und $K_2$-Werte durch graphische Interpolation ermittelt werden.

*Fall 3b.* Wenn die Bildungskonstanten mit Hilfe des Diagramms aus Abb. 8 auch nicht ermittelt werden können, so können sie prinzipiell aufgrund der Elektrodenpotentialmessungen der erwähnten Genauigkeit, teils wegen dem großen Dissoziationsgrad, teils wegen dem zu kleinen Werte der Konstante $K_1$ nicht bestimmt werden.

Die aufgezählten Fälle entsprechen natürlich je einem $\beta_2$-,bzw. $K_2$-Bereich. Um einen allgemeinen Überblick über die Bedeutung dieser Fälle zu vermitteln, gaben wir in Abb. 9 die den eben behandelten Fällen entsprechenden Bereiche für Lösungen mit ursprünglicher Ligandenkonzentration $c_B = 0{,}1$. Für andere $c_B$-Werte haben wir ähnliche Diagramme. Die Grenzen der Bereiche *1a*, *1b* und *2* bleiben dieselben, nur die innere Grenze dieser Bereiche verschiebt sich, nämlich um zwei Größenordnungen von $\beta_2$ aufwärts, wenn die Konzentration sich um eine Größenordnung vermindert, und um denselben Wert in die entgegengesetzte Richtung wenn die Konzentration um eine Größenordnung zunimmt. Ähnlicherweise verschiebt sich der Bereich *3a*. Derart vermindert sich bzw. wächst der Bereich *3b* wenn $c_B$ größer bzw. kleiner wird.

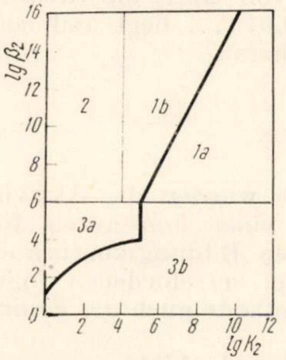


Abb. 9. Die verschiedenen $\beta_2$ — $K_2$-Bereiche im Falle einer Gesamtligandenkonzentration $c_B = 0{,}1$.

Zusammenfassend, besteht die vorgeschlagene Methode zur Ermittlung der Bildungskonstanten wie folgt :

A. Man mißt die Abnahme von $p\grave{A}$ potentiometrisch, bei zehnfacher Verdünnung einer Lösung mit $c_A = 0{,}01$ und $c_B = 0{,}1$. Daraus ergibt sich $\Delta pA_1$.

B. Man bestimmt $pA_2$ in einer Lösung mit $c_A = 0{,}08$ und $c_B = 0{,}1$ durch die Messung des Elektrodenpotentials.

1. Wenn $\Delta pA_1 = 1$, befinden wir uns im Bereiche *1a* oder *1b* (Abb. 9).

1a. Wenn $p\,(A_2/c) = 0{,}52$, wird $\beta_2$ durch Gl. (10) gegeben, $K_1$ und $K_2$ können nicht ermittelt werden, man kann nur erfahren, daß sie die Bedingungen (13) erfüllen.

1b. Wenn $p\,(A_2/c) > 0{,}52$, ist die Konstante $\beta_2$ ebenfalls durch Gl. (10) gegeben und $K_1$ kann man entweder aus Abb. 6, Abb. 7, oder mit Gl. (15) ermitteln.

2. Wenn $\Delta pA_1 < 1$, kann man $K_2$ aus Abb. 4 ablesen und $\beta_2$ ergibt sich aus Gl. (11) und Abb. 5. Wenn die ermittelte Konstante $\beta_2$ der Gl. (12) genügt, so kann man die erzielten Werte als gültig betrachten.

3. Wenn $\Delta pA_1 < 1$, die Konstanten $K_2$ und $\beta_2$ jedoch nicht wie oben beschrieben bestimmt werden können, dann benützt man Abb. 8 und liest den Wert der beiden Konstanten ab. Wenn die Ablesung nicht möglich ist, befinden wir uns im Bereiche 3b (Abb. 9) in dem die Ermittlung der Konstanten prinzipiell unmöglich ist.

Wenn $\lg c_B \sqrt{\beta_2} \geqslant 2$, so ist es nicht unbedingt nötig $\Delta pA_1$ und $pA_2$ für $c_B = 0{,}1$ zu bestimmen, weil die obigen Punkte 1 und 2 auch dann gültig bleiben, wenn bei der Ermittlung von $\Delta pA_1$ die Gesamtligandenkonzentration $c_B$ irgendwo im Intervalle 0,01...1 liegt und bei der Bestimmung von $pA_2$ beliebigen Wert annimmt.

## BEMERKUNGEN

1. In der vorgeschlagenen Methode wurden die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt. Wird bei einer konstanten Ionenstärke gearbeitet, so können wir die scheinbaren Bildungskonstanten bestimmen. Bei wiederholten Bestimmungen bei verschiedenen Ionenstärken, ermöglicht die bekannte Extrapolationsmethode auch die Ermittlung der thermodynamischen Bildungskonstanten.

2. Da bei der Untersuchung der Komplexbildung eines der wichtigsten Probleme die Ermittlung der Komplexzusammensetzung ist, kann die vorgeschlagene Methode, die die Kenntnis dieser Zusammensetzung voraussetzt, nur beschränkt anwendbar sein. Handelt es sich aber um die Ermittlung der Bildungskonstanten von einer Reihe analoger Komplexverbindungen des Types $AB_2$, so kann diese Methode wesentlich vorteilhaft sein, wie dies aus unseren Versuchsergebnissen hervorgeht, die den Gegenstand unserer anderen Mitteilung bilden.[1]

3. Die Erstreckung der Methode, das heißt die Ausarbeitung analoger Nomogramme auf kompliziertere Komplexverbindungen, wäre sinnlos, denn auch die obigen Ergebnisse benötigten die Ausführung von mehreren Zehntausenden von mathematischen Operationen.

---

[1] J. Zsakó, L. Almasi und L. Paskucz, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1483 (1968).

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1617–1621 (1968)

# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF $[Au(CN)_2]^-$ ION WITH MALACHITE GREEN

V. ARMEANU, L. M. BĂLOIU and M. DAMIAN

The Academy of Economic Studies
Bucharest, Piaţa Romană, 6

*Received April 27, 1968*

The system $K[Au(CN)_2]$-malachite green in aqueous solution was studied spectrophotometrically. The influence of the amount of reagent, of pH and of time are studied. The spectra of the compound and of the reagent ranging between 350–800 nm are given. It was found that in this system a single compound appears, having the constitution $[Au(CN)_2]^-$ : malachite green = 1 : 1, with ionic character and with the instability rate $K = 3.7 \cdot 10^{-5}$. The compound, extracted in ethyl ether, allows the spectrophotometric determination of gold in cyanide solution. The method is available between 0.13 and 3.20 μg Au/ml, with a precision $\sigma = \pm 0.062$ μg Au.

## I. INTRODUCTION

Only few methods are known so far for the determination of gold in cyanide solution. They can be classified into spectral methods[1–3] and methods that destroy the complex $[Au(CN)_2]^-$.[4–6]

We aimed at finding a method to allow the determination of the $[Au(CN)_2]^-$ ion. Preliminary tests pointed to malachite green as a useful reagent for a spectrophotometric determination.

Malachite green (N, N, N′, N′-tetramethyl, 4,4′-diaminotriphenylcarbinol, Colour Index "Basic Green" 4/42000), is a basic dyestuff of the triphenylmethane class. A combination of the type $[Au(CN)_2]_x(MG)_y$, where $(MG)^+$ is the cation of malachite green, is formed with the $[Au(CN)_2]^-$ ion. The combination is extractible in some organic solvents (table 1).

We chose ethyl ether, in which malachite green is insoluble, allowing thus the blank to be filled with distilled water.

---

[1] R. H. Rkewes, *Austral. Inst. Mining Met. Proc.*, **221**, 217 (1963).

[2] F. W. E. Strelow, E. C. Feast, P. M. Mathews, C. J. C. Bothma and C. R. Van Zyl, *Anal. Chem.*, **38**, 115 (1966).

[3] R. Ripan, M. Marcu and V. Cordiş, *Rev. Chim. Bucureşti*, **15**, 684 (1964).

[4] I. I. Kalinichenko and P. A. Sokolova, *Metodykh Analiza Chern. i Tvet. Metallov*, **1953**, 105.

[5] K. A. Karasev, I. A. Kavovski and A. A. Golovin, *Sovremen. Metody Analiza v. Met. Sbornik*, **1955**, 214.

[6] M. A. Shaskin, *Zavodskaia Lab.*, **27**, 145 (1961).

*Table 1*

**Solvents tested for the extraction**

| Solvent | Acetone | $CCl_4$ | Ethyl ether | Benzene | Mono brombenzene | Methylethylcetone | Isopropyl-alcohol | Isoamyl-alcohol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| If it extracts the dyestuff | +++ | − | − | − | − | +++ | +++ | +++ |
| If it extracts the compound | +++ | + | +++ | ++ | + | +++ | +++ | +++ |

## II. EXPERIMENTAL

To obtain $K[Au(CN)_2]$ [7] we have used an acid solution of $HAuCl_4$ prepared from $HAuCl_4$ p.a. "Fluka" and a solution of KCN prepared from potassium cyanide p.a. "U.C.B.". All other chemicals were also p.a. grade. The solutions were prepared by using distilled water.

Measurements were carried out with a Pulfrich type I.O.R. spectrophotometer with an S−61 filter (transmittal at 610 nm), using cells with $l = 2.0$ cm. The spectra have been recorded with a Jobin-Ivon spectrophotometer.

pH measurements were carried out with a "Clamann and Grahnert" type MV−11 pH-meter.

## III. INVESTIGATION OF THE SYSTEM $[AU(CN)_2]^-$ −MALACHITE GREEN

We determined the amount of reagent required for the total displacement of equilibria in the direction of forming the studied compound by adding increasing amounts of 0.01 M malachite green solution to a constant amount of $K[Au(CN)_2]$, corresponding to 33.75 μg Au in 25 ml (fig. 1). (Concentrations are expressed in g Au and not in g $[Au(CN)_2]^-$ because we look for a method for the determination of gold).

The influence of pH was studied by measurements using constant amounts of $[Au(CN)_2]^-$ and reagent buffered at varying pH values. The extinction remains at a constant value in weak acid and neutral medium (fig. 2). In basic medium the extinction presents a higher value, but it is not stable in time. At $pH = 4.0$, the combination is stable for at least 24 hours.

The composition of the compound was established by Job's method.[8] We used solutions with the concentrations of $1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $1.5 \cdot 10^{-4}$ M and $2.0 \cdot 10^{-4}$ M (fig. 3, curves 1−3). The combination ratio resulted is $[Au(CN)_2]^- : (MG)^+ = 1:1$.

---

[7] P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", vol. 3, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 737.

[8] P. Job, *Anal. Chim. France*, **9**, 113 (1928).

In order to check the result we also used the mole ratio method,[9] adding different amounts of solution $4.0 \cdot 10^{-4}$ M malachite green to 2.5 ml of solution $4.0 \cdot 10^{-4}$ M $K[Au(CN)_2]^-$.

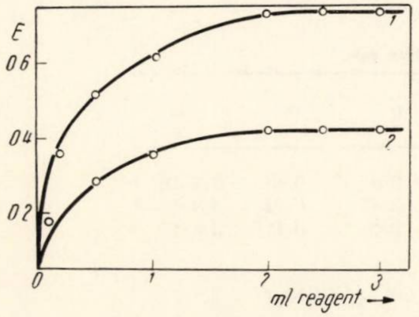


Fig. 1. — Determination of the amount of reagent.

*1*, Values recorded at λ = 565 nm, filter S−56; *2*, Values recorded at λ = 610 nm, filter S−61.

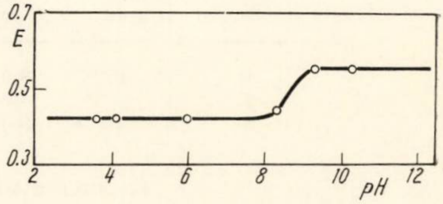


Fig. 2. — Curve $E = f(\text{pH})$.

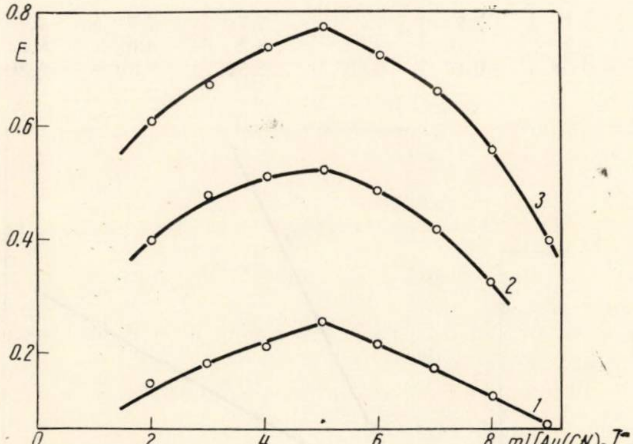


Fig. 3. — Isomolar series.

*1*, Concentrations of $1.0 \cdot 10^{-4}$ M; *2*, Concentrations of $1.5 \cdot 10^{-4}$ M; *3*, Concentrations of $2.0 \cdot 10^{-4}$ M.

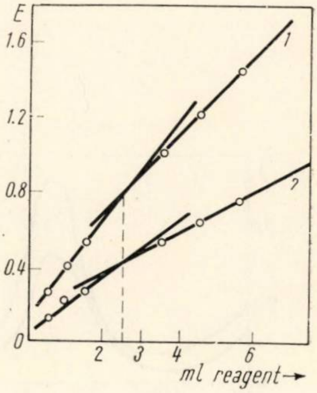


Fig. 4. — Molar ratios.

*1*, Values recorded at λ = 610 nm, filter S−61; *2*, Values recorded at λ = 565 nm, filter S−56.

At the ratio 1 : 1, a change of the curve slope appears (fig. 4).

The instability rate was established by Job's method (Table 2).

---

[9] J. H. Yoe, A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Analyt.*, **16**, 111 (1944).

The compound has an ionic character because its absorbance spectrum is identical within the experimental inaccuracy range, to the dyestuff spectrum (fig. 5), proving that no changes take place in combining with the $[Au(CN)_2]^-$ ion. The small value of the instability rate confirmed it.

*Table 2*

**Determination of instability rate**

| No. | Concn. of gold | Concn. of reagent | p | x | K |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.0 | 0.45 | $3.7 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.67 | 0.42 | $3.8 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | $0.75 \cdot 10^{-4}$ | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | 2.0 | 0.41 | $3.6 \cdot 10^{-5}$ |

## IV. DETERMINATION OF $[Au(CN)_2]^-$

*Calibration procedure.* Put in 25 ml volumetric flasks different volumes, between 0.25 and 4.0 ml, of a weak acid solution of $K[Au(CN)_2]$, concentration 13.2 μg Au/ml; add 5.0 ml solution 0.4% malachite green and bring to 25 ml with a solution 0.2% KCl, used to allow a better separation of the phases, at the extraction. Transfer the solution into a separatory funnel, add 10 ml ethyl ether, shake vigorously for 1–2 minutes and pass the ethereal phase into the spectrophotometer cell. Measure the absorbance against a blank consisting of distilled water.

*Table*

**Reproducibility**

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| μg Au put in | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 |
| μg Au found | 7.54 | 8.2 | 7.86 | 7.7 | 8.2 | 8.0 | 8.0 |
| Δ (μg Au) | −0.16 | +0.50 | +0.16 | 0.00 | +0.50 | +0.30 | +0.30 |

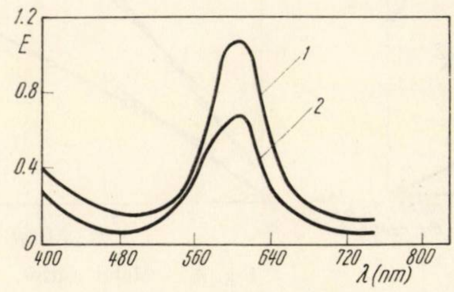


Fig. 5. — Absorption spectra.

*1*, Absorption spectrum of the compound; *2*, Absorption spectrum of the dyestuff.

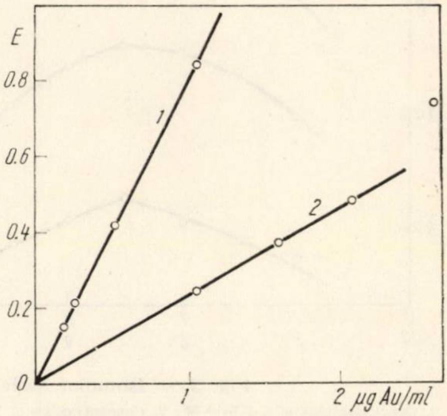


Fig. 6. — Lambert-Beer's law.

*1*, Values recorded with cells having l = 2.0 cm; *2*, Values recorded with cells having l = 0.5 cm.

*Discussion of the determination.* Using cells with l=2.0 cm, Beer's law is obeyed between 0.13—1.08 μg Au/ml. Using cells with l = 0.5 cm, Beer's law is obeyed between 0.54—3.20 μg Au/ml (fig. 6).

*Effect of foreign ions.* An increase of the ionic strength of the solution is desired because it allows a better separation of the phases. Other complex cyanides, in a 100 fold excess, do not allow the separation of the ethereal phase. As gold is contained in ores in more unfavourable ratios, the separation of $K[Au(CN)_2]$ with isoamylic alcohol [3] is required.

*Reproducibility.* Deviations for 16 determinations at the same concentration are listed in table 3. We found $\sigma = \pm 0.062$ μg Au, where $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$ and $s^2 = 0.061$, where $s^2 = \frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}$.

From these results we obtained for Student's parameter the value $t = 1$, which shows that the method is not affected by a systematic error ($t_{95\,\%}$ being 2.13 for 16 determinations).

*3*

**of the method**

| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 |
| 7.56 | 7.7 | 7.4 | 7.56 | 7.86 | 7.7 | 7.7 | 7.54 | 7.7 |
| −0.16 | 0.00 | −0.30 | −0.16 | +0.16 | 0.00 | 0.00 | −0.16 | 0.00 |

## V. CONCLUSIONS

In aqueous solution $[Au(CN)_2]^-$ and $(MG)^+$ ions form an ionic compound, stable in weak acid and neutral medium, extractible in some organic solvents, with the composition $C_{23}H_{25}N_2[Au(CN)_2]$, with the instability rate $K = 3.7 \cdot 10^{-5}$.

The compound, extracted in ethyl ether, allows the spectrophotometric determination of gold as $[Au(CN)_2]^-$ between 0.13—3.20 μg Au/ml with a precision $\sigma = \pm 0.062$ μg Au.

Revue Roumaine de Chimie, 13, 1623–1633 (1968)

# HMO-CALCULATIONS IN PHOSPHORUS HETEROCYCLES. II

## AROMATIC HETEROCYCLES WITH PENTAVALENT, TETRACOORDINATED P AS HETEROATOM

R. VÎLCEANU, A. BALINT, Z. SIMON, C. RENŢIA and G. UNTERWEGER
Center for Chemical Research of the Academy
Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24
and
Labelled Compounds Laboratory, Institute of Atomic Physics
Bucharest

*Received April 8, 1968*

Molecular diagrams and other HMO-parameters (resonance energies, energies of the highest occupied and lowest empty molecular orbitals) are given for eight derivatives with pentavalent tetracoordinated phosphorus of benzene, naphthalene and phenantrene, and for five methylene triphenylphosphorane derivatives. For most of the calculations phosphorus was considered as a heteroatom with one $\pi$-orbital and one $\pi$-electron ($\alpha_P = \alpha - 0.6\ \beta$ ; $\beta_{C-P} = 0.9\ \beta$). A good agreement is obtained with the existent experimental data concerning general stability, basicity and some reactions of these compounds but the agreement with the spectral data is not satisfactory.

In the first note of this series [1] we have tested, based on the comparison of experimental results for phosphabenzene with theoretic predictions, the four models proposed for the pentavalent tetracoordinated P-atom in molecular orbital calculations. Out of the four models — Fukui (A ; $\delta_P = -0.6$, $\eta_{CP} = \eta_{C'P} = 0.9$), * anti-Hückel (B ; $\delta_P = -0.6$, $\eta_{CP} = -\eta_{C'P} = 0.9$), Dewar (C ; $\delta_P = \delta_{P'} = -0.6$, $\eta_{CP} = \eta_{C'P} = 0.9$, $\eta_{PP'} = 0$) and weak interaction (D ; $\delta_P = -3$, $\eta_{CP} = \eta_{C'P} = 0.3$), only the Fukui and Dewar models do not conflict with the experimental results. We now extend these calculations to a series of other heterocycles with pentavalent, tetracoordinated P-atom and we shall try to explain the characteristics of these compounds. Most calculations were performed with the Fukui method, which is the simplest one. The Dewar method, with the same parameters but with two $\pi$-orbitals at the P-atom generally has given a higher $\pi$-electron charge for this atom.

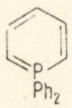
*Experimental results* which can be used to test HMO predictions, such as spectral data, resonance energies, relative substitution rates for various positions in the heterocycle, have not been searched for systematically in the case of these compounds. The main available data can be summarized as follows:

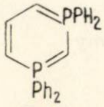
---

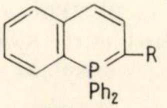
[1] R. VÂLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON, *Rev. Roumaine. Chim.* **13,** 533 (1968); *Nature*, **217**, 61 (1968).

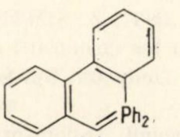
* $\beta_{C-P} = 0.9\ \beta$ in benzenoid cycles or C=P double bonds and $0.6\ \beta$ between cycles.

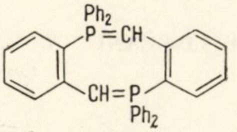
In the series of analogues with pentavalent tetracoordinated P of benzene and polyacenes, the following compounds were synthesized: 1,1 diphenyl-1-phosphabenzene (1),[2,3,4] 1,1, 3,3 tetraphenyl-1,3-diphosphabenzene (2),[4] α-diphenylphosphanaphthalene (3 and 4),[5] 9-diphenylphosphaphenantrene (5).[3] In the same series the heterocycle (6)[5] can be included.


(1)


(2)


(3) R=H
(4) R=Ph


(5)


(6)

The compounds are stable in water. Compounds (3) and (4) are hydrolysed in boiling water.[2] Compound (5) has a less pronounced aromatic character: the double bond $P = C_{10}$ is opened by a normal Wittig reaction.[6] In acidic solutions a proton is added to the CH-group in *orto* to the P-atom of compound (1).[3,4] Compound (2) is obtained in the above given deprotonated form only in strong alkaline solutions (aqueou NaOH).[7] Molecular $O_2$ oxidizes readily these compunds.[2] They are no soluble in water but easily soluble in organic solvents (alcohol, ether, benzene) where some spectra were recorded. The absorption maxima have the following values: (1)—409 mμ, (2)—384 mμ, (3)—420 mμ and 362 mμ, (4)—488 mμ and 426 mμ. The phosphacyanines (7) and (8):

$$Ph_3P{=}CH{-}CH{=}CH{-}PPh_3 \quad (7) \qquad Ph_3P{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}PPh_3 \quad (8)$$

which, from the Dewar's model viewpoint, should have the π-electronic systems similar with compounds (2) and respectively (1), have absorption maxima at 349 mμ and 432 mμ.[5] As concerns the chemical reactions given by the heterocycles, compounds (3) and (4) couple with diazonium salts and give mono and diazoderivatives.[8]

The methylenephosphorans which will be discussed in this note are compounds (9)— (14).[9–13] Other methylenephosphorans are described in the book on Ylids by William-Johnson.[7]

---

[2] G. Märkl, *Angew. Chem.*, **73**, 168 (1963).

[3] G. Märkl, *Angew. Chem.*, **75**, 1109 (1965).

[4] G. Märkl, *Angew Chem.*, **73**, 669 (1963).

[5] G. Märkl, *Angew. Chem.*, **73**, 1121 (1963).

[6] E. A. Cookson and P. C. Croft, mentioned in the report on the 1966 Heidelberg Symposium on phosphororganic compounds, *Angew. Chem.*, **76**, 755 (1967).

[7] A. William-Johnson, "Ylid Chemistry", Academic Press, New York, London, 1966, chap. 3, paragraph II.

[8] G. Märkl, *Tetrahedron Letters*, **22**, 807 (1961).

[9] D. Coffman and C. Marwel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3496 (1926).

[10] L A. Pink and G. H. Hilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 723 (1947).

[11] F. Ramirez and S. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 67 (1957).

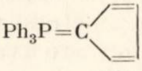
[12] A. Johnson and R. La Court, *Tetrahedron*, **9**, 130 (1960).

[13] F. Ramirez, N. Desai, B. Hansen and N. McKelvie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).

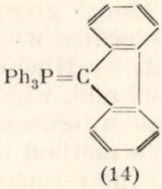
$Ph_3P{=\!=\!=}CXY$

(9) : $X=Y=H$ $Ph_3P=C=PPh_3$

(12)

$Ph_3P=C$ 

(13)

$Ph_3P=C$ 

(14)

(10) : $X=H, Y=Ph$

(10a) : $X=H, Y=$ para $NO_2C_6H_4$

(11) : $X=Y=Ph$

Compound (10) is red-orange, (11) red, (12) and (13) yellow.[11] Compound (13) exhibits the following absorption maxima (log $\varepsilon_{max}$ in parantheses) in acetonitrile and ethanol: 225 m$\mu$ (4.6), 255 m$\mu$ (4.35) and a shoulder beginning with 300−320 m$\mu$ (3.6); compound (14): 250 m$\mu$ (4.6), 258 m$\mu$ (4.3) and 382 m$\mu$ (3.6). For comparison the ethanolic solution of triphenylcyclopentilphosphonium bromide has the following absorption maxima : 235 m$\mu$ (4.4) and 270 m$\mu$ (3.6).[7−11] The dipole moment calculated for the polar resonance structure of compound (13) is 14D ; the experimentally determined ones are 7.1 D for compound (13) and 7.0 D for compound (14).[7−11] Lutke and Wilhelm (cited by William-Johnson[7]) estimate, out of IR-spectra, a bond order of 1.3 for the $>C=P$ double bond in compound (9). Stability and reactivity in methylenephosphorans should depend, following Ramirez and Levy,[11] on the negative charge on the methylenic C-atom. These substances react with water :

$$Ph_3P=CXY+H_2O \rightarrow Ph_3PO+XYCH_2$$

and with ketones :

$$Ph_3P=CXY+R'R''CO \rightarrow Ph_3PO+R'R''C=CXY$$

Compounds (9) and (10) are hydrolyzed by water, (10) is more stable than (9) while compounds (10a) and (11) are hydrolyzed only in alkaline solutions. The compounds react also with ketones.[11] Compounds (13) and (14) are completely nonreactive towards ketones and water (even boiling alkaline solutions).[10,11] Compound (13) couples with diazonium salts at the *orto* C-atom of the pentadienic cycle.[12] Compound (13) is obtained in the above given deprotonated form only in strong alkaline solutions (aqueous NaOH).[13] The other methylenephosphorans are also protonated in acidic solutions and the basicity increases in the order of compound (14) $<$ (10) $<$ (9) which suggests that it is determined by the capacity of the hydrocarbonic ylid moiety to delocalize an electron pair on the methylenic C-atom.[7] The substitution of the phenyl groups on the P-atom by butyl groups yields a somewhat greater basicity and dipole moment, a greater sensitivity towards hydrolysis and oxidation by molecular $O_2$, but the UV-spectrum remains practically unchanged.[7]

## CALCULATIONS AND RESULTS

Table 1 gives the molecules for which calculations were performed. The molecules which correspond to the Roman numbers can be seen in figure 2. As Hückel parameters, in table 1 some energetic characteristics are listed and, where they are available, spectral data. In the first column the Roman figures indicate the molecule and the capital letters in paranthesis the method used for calculation (see first paragraph). In the second column the resonance energy is given, out of which the resonance energy of the phenyl rings ($2\beta$ for each) is subtracted. In the third column the total resonance energy per $\pi$-electron is given. For the phosphorus atom one $\pi$-electron is considered. In columns four, five and six are given, in $\beta$ units, the energy of the highest occupied orbital ($\varepsilon_{HO} - \alpha$), the energy of the lowest empty orbital ($\varepsilon_{LE} - \alpha$) and the difference ($\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$) of these energies. Columns seven and eight give, if available, the length ($\lambda$, m$\mu$) and the wave number ($\lambda^{-1}$, cm$^{-1}$) for the first maximum of the electronic absorption spectrum.

*Table*

**Hückel parameters and spectral data for pentavalent phosphorus derivatives**

| Molecule | *R* | *R/n* |
|---|---|---|
| phosphabenzene I (A) | 1.916 | 0.320 |
| I (B) | 1.098 | 0.183 |
| I (C) | 1.752 | 0.293 |
| I (D) | 1.496 | 0.250 |
| 1,4 diphosphabenzene II (A) | 1.786 | 0.298 |
| 1,3 diphosphabenzene III (A) | 1.822 | 0.304 |
| 1,1,1,3,3,3 hexaphenyl-1,3-diphosphopropenyl IV (A) | 1.320 | 0.220 |
| 1,1,1,5,5,5 hexaphenyl, 1,5 diphosphopentenyl V (A) | 1.752 | 0.293 |
| 1,1 diphenyl-1-phosphabenzene VI (A) | 2.190 | 0.343 |
| VI (D) | 1.530 | 0.307 |
| α-phosphanaphthalene VII (A) | 2.784 | 0.278 |
| VII (C) | 3.486 | 0.349 |
| β-phosphanaphthalene VIII (C) | 3.496 | 0.350 |
| 9-phosphaphenantrene IX (A) | 5.384 | 0.384 |
| IX (B) | 5.090 | 0.363 |
| 9,9 diphenyl-9-phosphaphenantrene X (A) | 4.874 | 0.341 |
| X (D) | 4.332 | 0.320 |
| methylenetriphenylphosphorane XI (A) | 0.428 | 0.321 |
| benzylidenetriphenylphosphorane XII (A) | 0.816 | 0.339 |
| diphenylmethylenetriphenylphosphorane XIII (A) | 1.172 | 0.349 |
| cyclopentadienylidenetriphenylphosphorane XIV (A) | 2.222 | 0.343 |
| fluorenylidenetriphenylphosphorane XV (A) | 5.834 | 0.370 |
| XV (D) | 5.918 | 0.373 |

* The experimental data refer to diphenylated compounds;

** Qualitative data for not pure substances.

In figure 1 the correlation between the wave number ($\lambda^{-1}$, cm$^{-1}$) of the first absorption maximum and the difference $\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$ is given. Most calculations were made for model A.

Figure 2 shows the molecular diagrams of these compounds. The figures in front of the bonds indicate the bond order, those at the end of the arrows, the $\pi$-electronic charges of the respective atoms.

## DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

Figure 1 gives the wave number $\lambda^{-1}$ of the first absorption maximum correlated with $\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$. For the phosphorus derivatives of the aromatic hydrocarbons and of the polyene models A and C give a certain degree of correlation between $\lambda^{-1}$ and $\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$. No correlation is observed for the butadiene analogue IV, the methylenephosphorane derivative XIV and the colours of the methylenephosphorane derivatives here discussed. These colours could be due also to impurities [11]; the calculations by the Fukui method (A) explain the batochromic effect starting from ciclopentadienylidene — to fluorenylidenetriphenylphosphoran (compounds XIV to XV). As concerns the Dewar model, which requires an equivalence between compounds I and V and, respectively, III and IV, there is the same hypsochromic effect starting from I to III (409 mμ to 384 mμ) and from V to IV (432 mμ to 349 mμ) but this effect is much more pronounced in the last case. Thus, although the spectra of the phosphonitrile halides $(NP\ Cl_2)_n$, with absorption maxima practically not depending on the size $n$ of the cycle, are a clear argument in favour of the Dewar model. [14] The same could not be stated about the spectra of the compounds under consideration.

*1*

**of aromatic and aethylenic hydrocarbons (energies in β units)**

| $\varepsilon_{HO} - \alpha$ | $\varepsilon_{LE} - \alpha$ | $\varepsilon_{LE} - \varepsilon_{HO}$ | λ (mμ) | $\lambda^{-1}$ (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| +0.727 | −1.000 | −1.727 | 409* | 24,400 |
| 0.000 | −0.222 | −0.222 | | |
| +0.483 | −0.317 | −0.800 | | |
| +0.040 | −1.000 | −1.040 | | |
| +0.488 | −1.000 | −1.488 | | |
| +0.643 | −1.076 | −1.719 | 384* | 26,000 |
| +0.650 | −0.416 | −1.066 | 349* | 28,600 |
| +0.487 | −0.317 | −0.800 | 432* | 23,100 |
| +0.596 | −0.780 | −1.376 | 409 | 24,400 |
| +0.039 | −0.972 | −1.011 | | |
| +0.476 | −0.589 | −1.065 | 420* | 23,800 |
| +0.347 | −0.347 | −0.694 | | |
| +0.448 | −0.262 | −0.710 | | |
| +0.459 | −0.693 | −1.152 | | |
| +0.215 | −0.435 | −0.650 | | |
| +0.401 | −0.434 | −0.835 | | |
| +0.027 | −0.444 | −0.471 | | |
| +0.498 | −0.697 | −1.195 | | |
| +0.363 | −0.591 | −0.956 | red-orange** | |
| +0.298 | −0.542 | −0.840 | red** | |
| +0.618 | −0.377 | −0.995 | 320 (shoulder) | 31,200 |
| +0.391 | −0.457 | −0.848 | 382 | 26,200 |
| +0.191 | −0.811 | −1.002 | | |

---

[14] M. J. S. Dewar, E. A. Lucken and M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2423.

The general stability of the phosphorus derivatives of aromatic hydrocarbons here discussed is in good agreement with the positions of the "frontier orbital energy", $\varepsilon_{LE}$ and $\varepsilon_{HO}$, which are sufficiently high and, respectively, low, with sufficient high resonance energies per $\pi$-electron (Table 1) and with $\pi$-electron charges which do not differ too much from the unit (Figure 2). The tendency towards nucleophile reactions—proton addition and coupling with diazonium salts at the C-atom in *orto* position to the P-atom (for the P-diphenylated derivative of compound VII) — agrees with an excess of $\pi$-electron charge, maximal at the C-atoms bonded directly to the P-atom (Figure 2). The higher basicity (tendency of protonation) of compound III as compared to compound I agrees well with the higher $\pi$-electron charges at the C-atoms bonded directly to the P-atom. The same can be said for the low degree of aromaticity for the 9,9 diphenyl-9-phosphaphenantrene (compound IX) which, compared to diphenylphosphabenzene (compound I or VI) has a higher $C = P$ bond order and a more pronounced alternance of bond orders (Figure 2). The calculated parameters above cited were obtained by method A. The results of method C (for the compounds where this method was used) generally agree with those of method A.

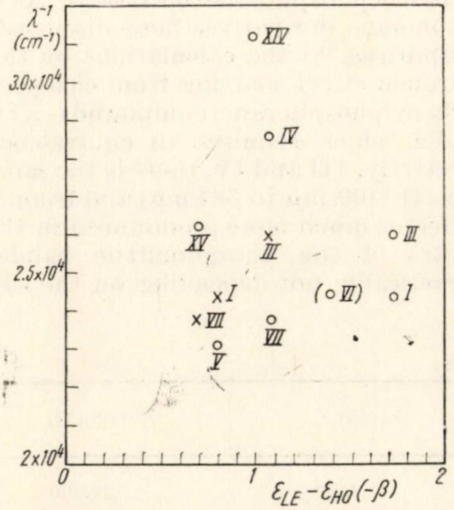
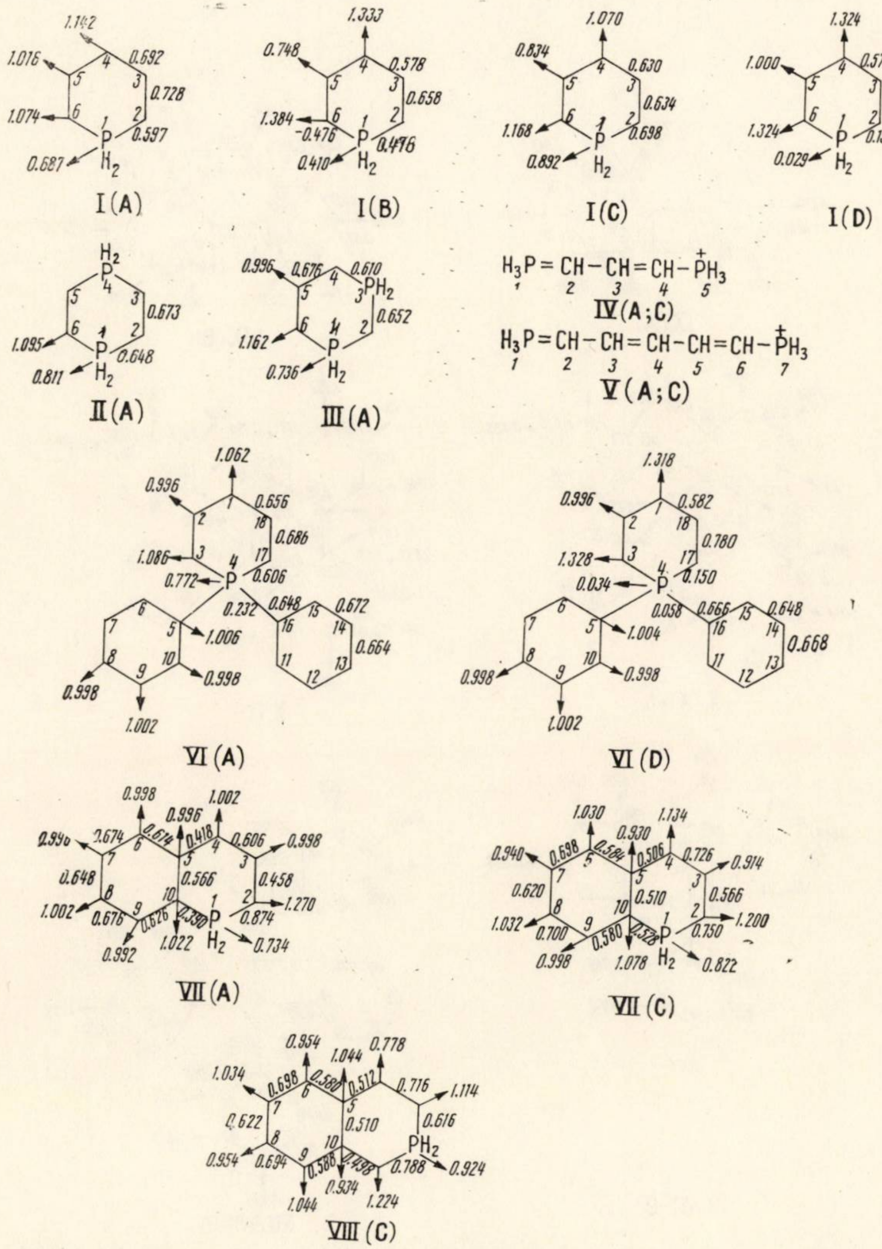


Fig. 1. — Spectral data vs. Hückel parameters. o — points calculated by the Fukui method (A); x — points calculated by the Dewar method (C). Roman numbers indicate the compounds listed in table 1. The calculated values (except the figure for VI, in parantheses) refer to nonphenylated compounds, the experimental data always to compounds diphenylated at the P-atom.

As concerns the reactivity of the methylenephosphorane derivatives, one can observe the following features. For compound XIV the calculated charge (+0.538) of the P-atom agrees with the contribution of the polar resonance structure, which should be of about 50% as indicated by the quotient of the experimental dipole moment (7 Debye) and the one calculated for the polar resonance structure (14 D), but the calculated (total) bond order for the $P = C$ bond in compound XI (1.866) is higher


I(A): 1.142, 1.016, 1.074, 0.687, 0.692, 0.728, 0.597, P, H2
I(B): 1.333, 0.748, 0.578, 0.658, 1.384, -0.476, 0.476, 0.410, P, H2
I(C): 1.070, 0.834, 0.630, 0.634, 1.168, 0.698, 0.892, P, H2
I(D): 1.324, 1.000, 0.578, 0.788, 1.324, 0.154, 0.029, P, H2
II(A): H2, P, 0.673, 1.095, 0.648, 0.811, P, H2
III(A): 0.996, 0.676, 0.610, PH2, 0.652, 1.162, 0.736, P, H2
IV(A;C)
V(A;C)
VI(A): 1.062, 0.996, 0.656, 0.686, 1.086, 0.772, P, 0.606, 0.232, 0.648, 0.672, 1.006, 0.664, 0.998, 0.998, 1.002
VI(D): 1.318, 0.996, 0.582, 0.780, 1.328, 0.034, P, 0.150, 0.058, 0.666, 0.648, 1.004, 0.668, 0.998, 0.998, 1.002
VII(A): 0.998, 1.002, 0.996, 0.996, 0.674, 0.614, 0.418, 0.606, 0.998, 0.648, 0.566, 0.458, 1.002, 0.678, 0.626, 0.390, P, 0.874, 1.270, 0.992, 1.022, H2, 0.734
VII(C): 1.030, 0.930, 1.134, 0.940, 0.698, 0.584, 0.506, 0.726, 0.914, 0.620, 0.510, 0.566, 1.032, 0.700, 0.580, 0.528, P, 0.750, 1.200, 0.998, 1.078, H2, 0.822
VIII(C): 0.954, 1.044, 0.778, 1.034, 0.698, 0.580, 0.512, 0.716, 1.114, 0.622, 0.510, 0.616, PH2, 0.954, 0.694, 0.588, 0.498, 0.788, 0.924, 0.934, 1.044, 1.224

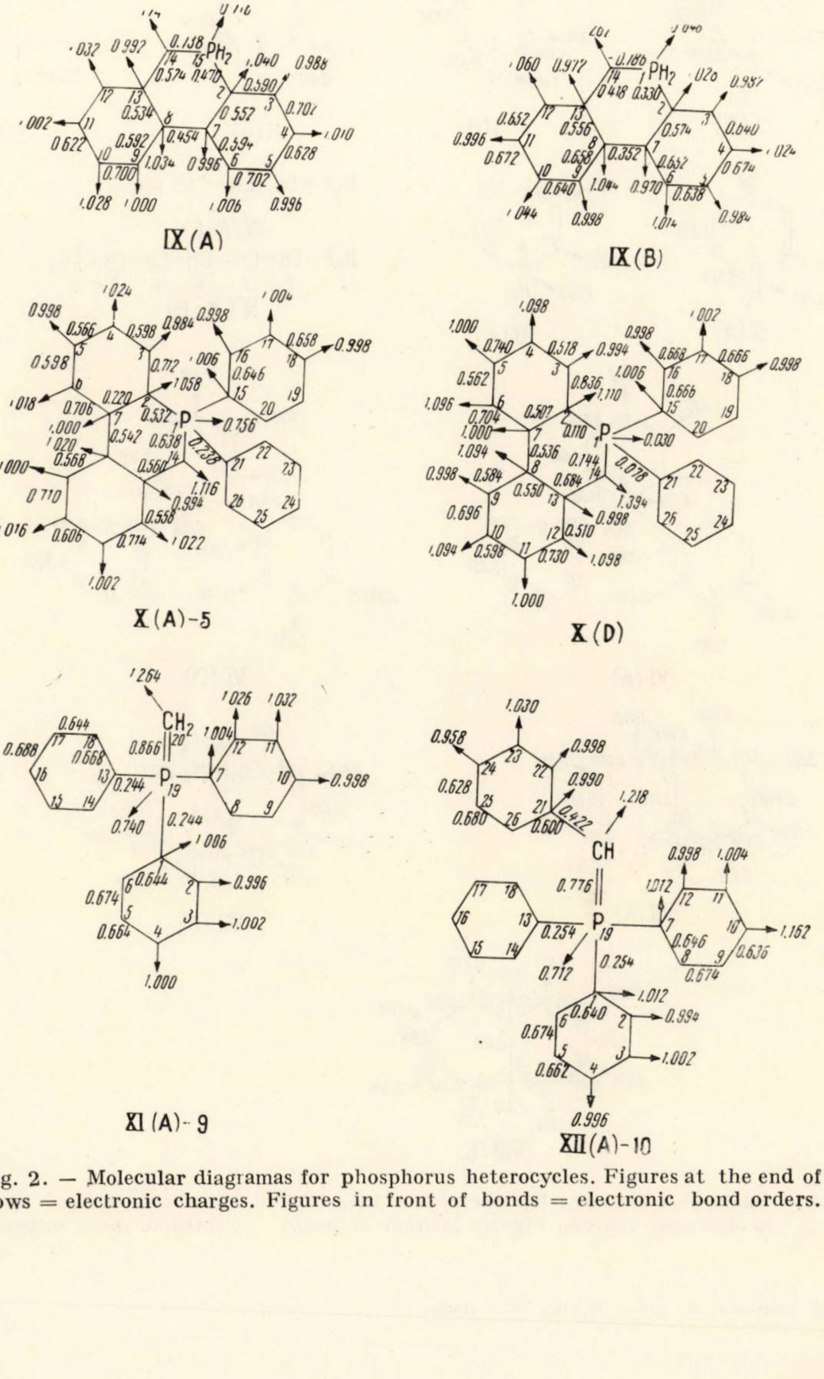
$$\underset{1}{H_3P}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH}-\underset{5}{\overset{+}{P}H_3}$$

IV (A; C)

$$\underset{1}{H_3P}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH}-\underset{5}{CH}=\underset{6}{CH}-\underset{7}{\overset{+}{P}H_3}$$

V (A; C)

Fig. 2. — Molecular diagrams for phosphorus heterocycles. Figures at the end of arrows = = electronic charges. Figures in front of bonds = electronic bond orders.



IX(A)

IX(B)

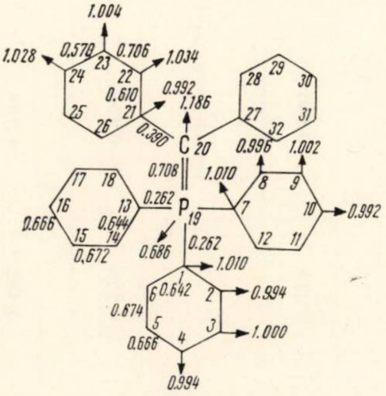
X(A)-5

X(D)

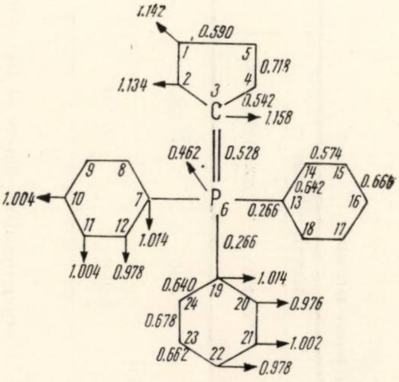
XI(A)-9

XII(A)-10

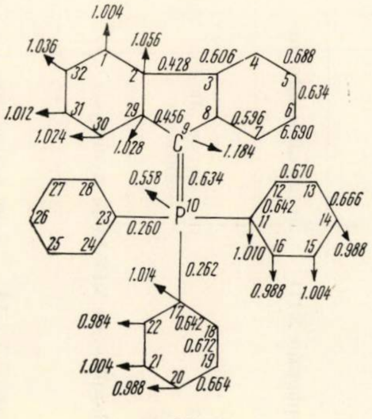
Fig. 2. — Molecular diagramas for phosphorus heterocycles. Figures at the end of arrows = electronic charges. Figures in front of bonds = electronic bond orders.


1.004
1.028
0.570
0.706
1.034
0.610
0.992
1.186
0.390
C 20
0.996
1.002
0.708
1.010
0.262
P 19
0.992
0.666
0.644
0.672
0.686
0.262
1.010
0.642
0.994
0.674
1.000
0.666
0.994

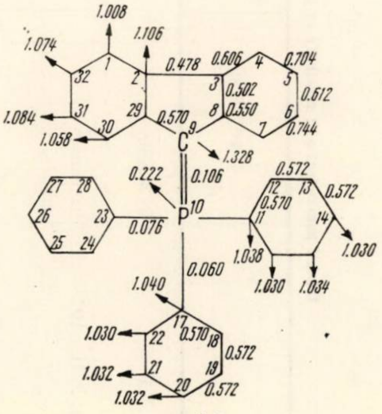
XIII (A)-11


1.142
0.590
0.718
1.134
0.542
C 3
1.158
0.462
0.528
0.574
0.642
0.666
1.004
P 6
0.266
1.014
0.266
1.004
0.978
0.640
1.014
0.976
0.678
1.002
0.662
0.978

XIV (A)-13


1.004
1.036
1.056
0.428
0.606
0.688
0.634
1.012
0.456
0.596
1.024
1.028
C 9
1.184
6.690
0.558
0.634
0.670
0.642
0.666
P 10
0.260
1.010
0.988
0.988
1.004
1.014
0.262
0.984
0.642
0.672
1.004
0.988
0.664

XV (A)-14


1.008
1.074
1.106
0.478
0.606
0.704
0.502
0.612
1.084
0.570
0.550
1.058
C 9
0.744
1.328
0.222
0.106
0.572
0.570
0.572
P 10
0.076
1.038
1.030
1.030
1.034
0.060
1.040
1.030
0.570
0.572
1.032
1.032
0.572

XV (D)

Fig. 2. — Molecular diagams for phosphorus heterocycles. Figures at the end of arrows = electric charges. Figures in front of bonds = electronic bond orders.

*Table 2*

**Hückel parameters and reactivity of methylenephosphorane derivatives**

| Molecule | Hydrolysis | Reaction with ketones | Atomic charge q | | $\varepsilon_{LE} - \alpha$ | $R/n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | P-atom | methylenic-C | (β units) | |
| methylenetriphenylphosphorane XI−9 | in water | + | +0.260 | −0.264 | −0.697 | 0.321 |
| benzylidenetriphenylphosphorane XII−10 | in water | + | +0.268 | −0,218 | −0.591 | 0.339 |
| *para* nitrobenzylidenetriphenylphosphorane −10a | in alkaline solutions | + | a lower negative charge at the methylenic C than XII, due to the $NO_2$ | | | |
| diphenylmethylenetriphenylphosphorane XIII | in alkaline solutions | + | +0.314 | −0.186 | −0.542 | 0.349 |
| spiro di(triphenylphosphorane)-12 | in strong alkaline solutions | | as for compound XII | | | |
| cyclopentadienylidenetriphenylphosphorane XIV-13 | no hydrolysis | − | +0.538 | −0.158 | −0.377 | 0.343 |
| fluorenylidenetriphenylphosphorane XV−14 | no hydrolysis | − | +0.442 | −0.184 | −0.457 | 0.370 |

than the bond order (1.3) calculated out of the IR-spectrum. The tendency towards hydrolysis and reactions with ketones is compared with some Hückel parameters in table 2, where the compounds are arranged in the increasing order of their stability.

The calculations support the conclusions of Ramirez and Levy [11] that the electrophilic attack on the negatively charged methylenic C-atom is responsible for the reaction and not the attack on the positively charged but sterically masked P-atom. The same order of reactivity would be predicted also by the criterion of sterical hindrance for the attack on the methylenic C-atom. Compound XIV couples with diazonium salts at the pentadienylic cycle which also agrees with the atomic charges of this cycle which are more negative than those of the phenylic C-atoms. Another correlation exists between the basicity which increases in the series fluorenid < benzylid < methylid and the negative charge of the methylenic C-atom which increases in the series of compounds XV < XII < XI (Figure 2).

The existent experimental data for phosphorus derivatives of aromatic and ethylenic hydrocarbons are rather scarce and do not allow an exhaustive comparison with Hückel calculations. Nevertheless the comparison between calculations and experimental results, which could be made in this note, encourages the use of the simplest model, the Fukui model (A) with the parameters adopted by us, at least for the class of compounds which were discussed in this note.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1635–1640 (1968)

# MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS IN THE 2,5-DIAMINO-1,4-BENZOQUINONE SERIES. II

## INTENSITY CALCULATIONS AND THE GEOMETRY OF THE GROUND STATE OF 2,5-BISPHENYLAMINO-1,4-BENZOQUINONE

A. BALINT and Z. SIMON

Center for Chemical Research of the Academy
Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

*Received March 30, 1968*

The intensities of the two $\pi-\pi^\star$ electronic transitions of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone are calculated for two geometrical possible conformations, on the basis of the molecular orbitals previously obtained. The theoretical data are compared with the observed data for 2,5-bisphenylamino- and 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone and also with the steric Courtauld models of the various geometrical possible conformations of the same compounds.

In a previous paper [1] we have calculated the molecular orbitals and the corresponding energy levels of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone and its 3,6-dichlorderivatives with electron-donor and electron-acceptor groups. We have started with the molecular orbitals of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone obtained using matrix elements from the Pariser-Parr-Pople calculations of Klessinger. [2] Thereafter we have applied a perturbation of first and second order. The new orbital functions were obtained with the formula :

$$\psi_i' = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{j=1,2} \left[ \dfrac{W_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}| \ \text{Sign} \ (\varepsilon_i - \varepsilon_j)} \right]^2}} \left( \psi_i + \right.$$

$$\left. + \sum_{j=1,2} \frac{W_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}| \ \text{Sign} \ (\varepsilon_i - \varepsilon_j)} \ \psi_j \right)$$

e.g. $\psi_7'^{-} = 0.984 \ (\psi_7^- - 0.078 \ \psi_1^- + 0.167 \ \psi_2^-)$

$\psi_6'^{-} = 0.792 \ (\psi_6^- - 0.580 \ \psi_1^- + 0.160 \ \psi_2^-)$

$\psi_5'^{+} = 0.842 \ (\psi_5^+ + 0.623 \ \psi_1^+ - 0.154 \ \psi_2^+)$

---

[1] A. Balint and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.* (in print).

[2] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta*, **5**, 236, 251 (1966).

*Table*

**Coefficients of the molecular orbitals of**

| $\varphi_i$ | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\psi'_7$ | + 0.0984 | − 0.0178 | − 0.0492 | + 0.0358 | + 0.1702 | − 0.3085 | − 0.4193 | + 0.3682 | − 0.2200 | + 0.3085 | − 0.1702 |
| $\psi'_6$ | + 0.2392 | + 0.0679 | − 0.1197 | − 0.1358 | + 0.3855 | − 0.1761 | + 0.0210 | − 0.0903 | + 0.3540 | + 0.1761 | − 0.3855 |
| $\psi'_5$ | − 0.2671 | − 0.0808 | + 0.1334 | + 0.1613 | − 0.4033 | + 0.1636 | + 0.0450 | − 0.2273 | + 0.3334 | + 0.1636 | − 0.4033 |

The corresponding coefficients of the highest occupied molecular orbitals, $\psi_5'^{+}$ and $\psi_6'^{-}$, and lowest empty one $\psi_7'^{-}$ of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone are given in table 1. In figure 1 are labelled the atomic orbitals of these compounds. The two (planar) geometrical conformations which were taken into account, are shown in figures 2 and 3.

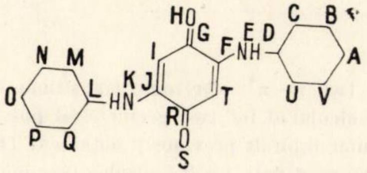


Fig. 1. — 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

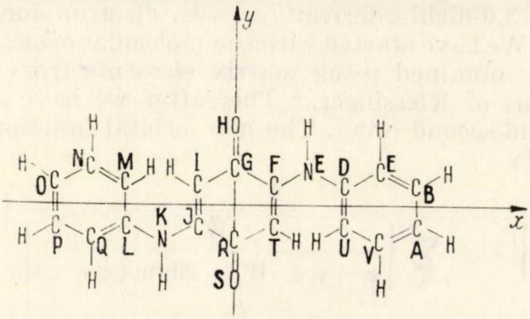


Fig. 2.—"Linear" conformation of 2,5-bisphenyl-amino-1,4-benzoquinone.

The bond length data were taken from Klessinger's work. [2] From simple geometrical and trigonometrical considerations following coordinates result for the atoms of the first "linear" conformation :

$$Y_H = -Y_S = 1.22 + \frac{1}{2} \times 1.36 + 1.46 \sin 30^\circ = 2.63 \text{ Å}$$

*1*

**2,5- bisphenylamino-1,4-benzoquinone**

| L | M | N | O | P | Q | R | S | T | U | V | $\varepsilon_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| − 0.0358 | + 0.0492 | + 0.0178 | − 0.0984 | + 0.0178 | + 0.0492 | + 0.4193 | − 0.3682 | + 0.2200 | − 0.0492 | − 0.0178 | $\alpha-0.369\beta_0$ |
| + 0.1358 | + 0.1197 | − 0.0679 | − 0.2392 | − 0.0679 | + 0.1197 | − 0.0210 | + 0.0903 | − 0.3540 | − 0.1197 | + 0.0679 | $\alpha+0.592\beta_0$ |
| + 0.1613 | + 0.1334 | − 0,0808 | − 0.2671 | − 0.0808 | + 0.1334 | + 0.0450 | − 0.2273 | + 0.3334 | + 0.1334 | − 0.0808 | $\alpha+0.614\beta_0$ |

$$Y_G = -Y_R = \frac{1}{2} \times 1.36 + 1.46 \sin 30^\circ = 1.41 \text{ Å}$$

$$Y_F = Y_I = -Y_J = -Y_T = \frac{1}{2} \times 1.36 = 0.68 \text{ Å}$$

$$Y_C = Y_E = Y_N = -Y_K = -Y_Q = -Y_V = 1.40 \sin 30^\circ + \frac{1}{2} \times$$
$$\times 1.40 = 1.40 \text{ Å}$$

$$Y_B = Y_D = Y_M = Y_O = -Y_A = -Y_L = -Y_P = -Y_U = \frac{1}{2} \times 1.40 =$$
$$= 0.70 \text{ Å}$$

$$X_H = X_G = X_R = X_S = 0$$

$$X_F = X_T = -X_I = -X_J = 1.46 \cos 30^\circ = 1.264 \text{ Å}$$

$$X_E = -X_K = 1.46 \cos 30^\circ + 1.4 \cos 30^\circ = 2.477 \text{ Å}$$

$$X_D = X_U = -X_L = -X_M = 1.46 \cos 30^\circ + 2 \times 1.4 \cos 30^\circ = 3.69 \text{ Å}$$

and also

$$X_C = X_V = -X_N = -X_Q = 4.90 \text{ Å}$$

$$X_A = X_B = -X_O = -X_P = 6.11 \text{ Å}$$

For the second "trans" conformation, shown în figure 3, we have obtained, similarly :

$$Y_D = -Y_L = \frac{1}{2} \times 1.36 + 1.46 \sin 30^\circ + 1.4 = 2.81 \text{ Å}$$

$$Y_C = Y_U = -Y_M = -Y_Q = \frac{1}{2} \times 1.36 + 1.46 \sin 30^\circ + 1.4 + 1.4$$
$$\sin 30^\circ = 3.51 \text{ Å}$$

$$Y_B = Y_V = -Y_N = -Y_P = \frac{1}{2} \times 1.36 + 1.46 \sin 30^\circ + 1.4 + 1.4$$
$$\sin 30^\circ + 1.4 = 4.91 \text{ Å}$$

$$Y_A = -Y_O = 5.61\ \text{Å} \quad Y_H = -Y_S = 2.63\ \text{Å} \quad Y_G = -Y_R = 1.41\ \text{Å}$$

$$Y_E = -Y_K = 1.40\ \text{Å} \quad Y_F = Y_I = -Y_J = -Y_T = 0.68\ \text{Å}$$

$$X_H = X_G = X_R = X_S = 0$$

$$X_B = X_C = X_F = X_T = -X_I = -X_J = -X_Q = -X_P = 1.264\ \text{Å}$$

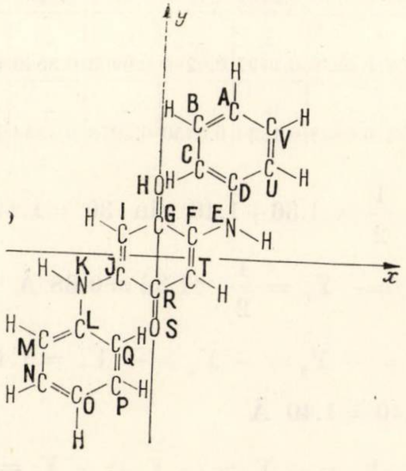


Fig. 3. — "Trans" conformation of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

$$X_A = X_D = X_E = -X_K = -X_L = -X_O = 1.46\ \cos 30° + 1.4$$
$\cos 30° = 2.477$ Å

$$X_U = X_V = -X_M = -X_N = 3.69\ \text{Å}$$

For intensity calculations it was necessary to determine the oscillator strength $f$, which is given by[3]

$$f = 8\ \pi^2\ m_e\ c\tilde{\nu}G_f\ D_{if}\ |\ 3he^2$$

where $G_f$, the statistical weight of the final state, is considered to be $= 1$[4], $D_{if}$ is the dipole strength and $\tilde{\nu}$ is the wavenumber in $\text{cm}^{-1}$. The oscillator strength is related to the absolute intensity by the relation :

$$f = 0.102\ (\text{mc}^2/N\pi e^2)\int \varepsilon d\tilde{\nu} = 4.315 \times 10^{-9}\int \varepsilon d\tilde{\nu}\,.$$

$I = \int \varepsilon d\tilde{\nu}$ can be obtained with a good approximation[4] by means of $\Delta\tilde{\nu}$, the so-called half-band width.

---

[3] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **7**, 14 (1939).

[4] M.M. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1962, p. 114–118.

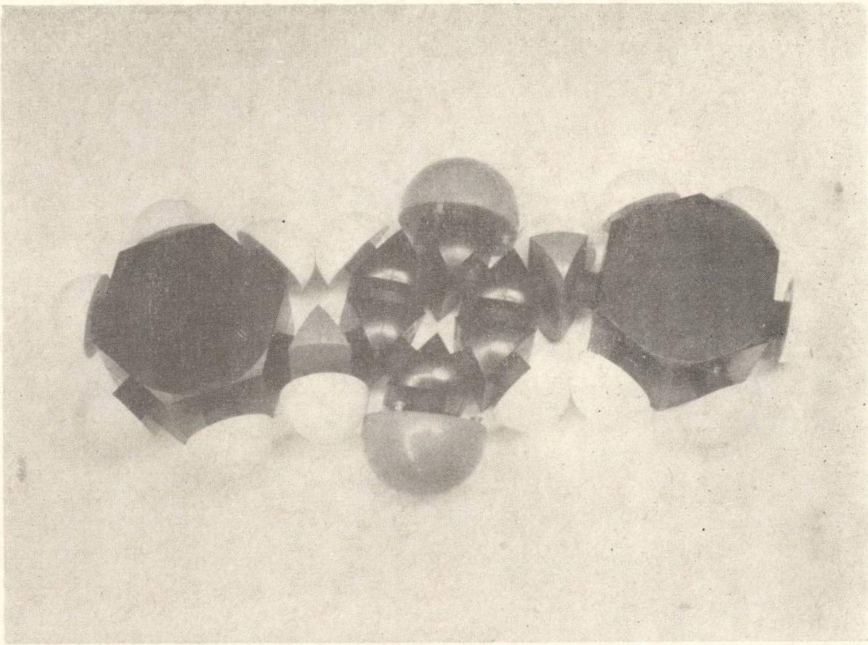


Fig. 4. — Courtauld model, "linear" conformation of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

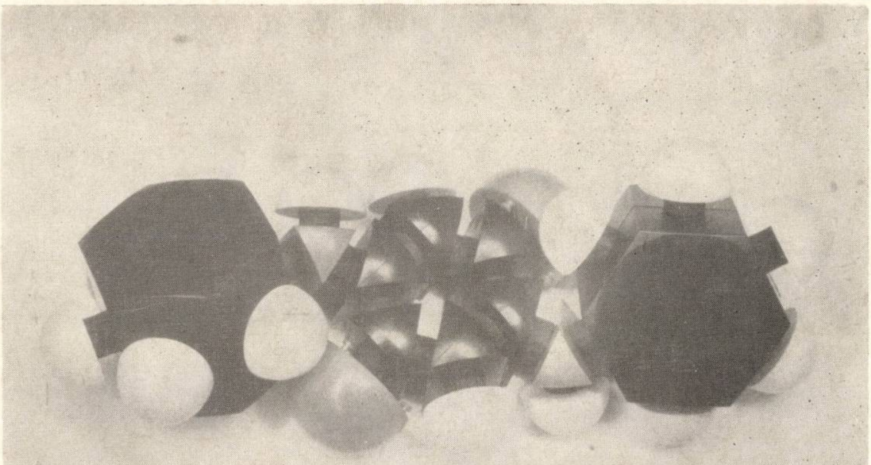


Fig. 5. — Courtauld model, of "trans" conformation of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

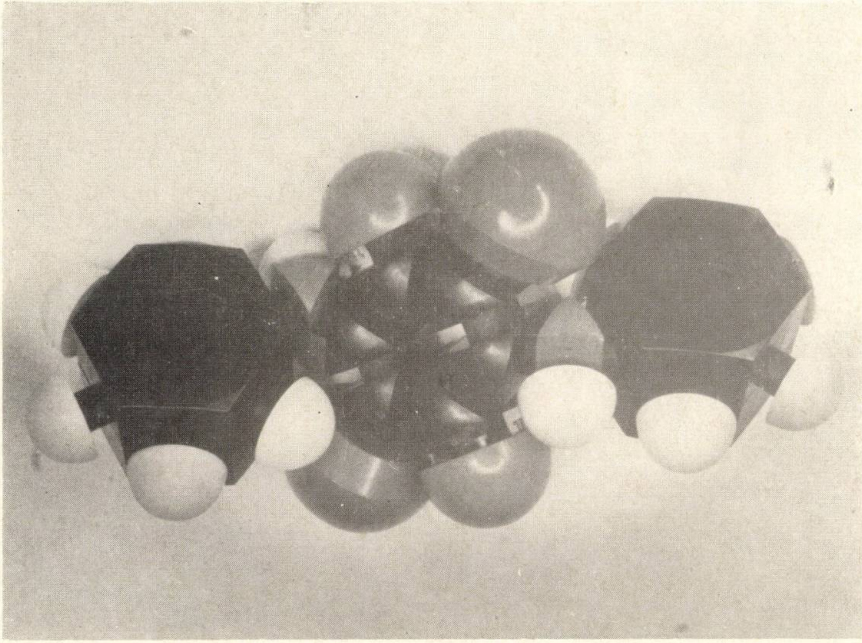


Fig. 6. — Courtauld model, "linear" conformation of 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

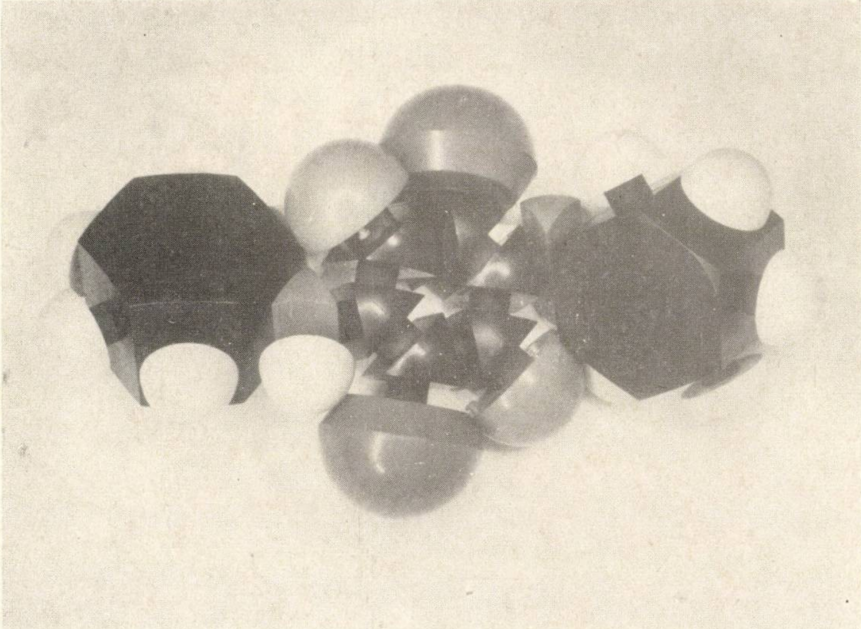


Fig. 7. — Courtauld model, "trans" conformation of 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

The dipole strength $D_{if}$ can be obtained from the transition moment, $e\vec{Q} = \sqrt{Dif} = \int \psi_i \, \vec{M} \, \psi_f \, \mathrm{d}\tau$, where $\psi_i$ and $\psi_f$ are the molecular orbitals between which the electronic transition occurs and $\vec{M} = \sum_r e\vec{r}_r$ is the dipole moment vector. The vector $\vec{Q} = \int \psi_i \sum_r \vec{r}_r \, \psi_f \, \mathrm{d}\tau = \int \sum_r c_{ri} \, \Phi_{ri} \sum_r \vec{r}_r \sum_r c_{rf} \, \Phi_{rf} \, \mathrm{d}\tau = \int \sum_r c_{ri} \, c_{rf} \, \vec{r}_r \Phi_{ri} \Phi_{rf} \, \mathrm{d}\tau$ can be separated into the $X$ and $Y$ components. For the first $\pi-\pi^*$ transitions for both geometrical structures, the $X$ and $Y$ components and the transition moment vanish because they are symmetry forbidden. For the second $\pi-\pi^*$ transitions the following values for the $X$ and $Y$ components were obtained:

For the first conformation: $Y_{57} = 0.8210$ Å
$X_{57} = 0.6418$ Å

For the second conformation: $Y_{57} = 1.3486$ Å
$X_{57} = 0.4346$ Å

The oscillator strength was calculated finally with the formula

$$f = 8 \, \pi^2 \, m_e c\tilde{\nu} \times |Q|^2/3\,h = 1.096 \times 10^{11} \, \tilde{\nu} \times |Q|^2.$$

For the first conformation $|Q|^2 = |X|^2 + |Y|^2 = (0.8210)^2 + (0.6418)^2 = 1.086$.

$$f = 1.096 \times 10^{11} \times 1 \times 2.55 \times 10^4 \times 1.086 \times 10^{-16} = 0.3046.$$

Taking into account that $\tilde{\nu} = 25500\ \mathrm{cm}^{-1(1)}$, $\varepsilon = 0.3046/4.315 \times 10^{-9} \times 4.6 \times 10^3 = 15300$. The observed value is: $\varepsilon = 15{,}400$. The $\Delta\tilde{\nu}$ value of $4.6 \times 10^3\ \mathrm{cm}^{-1}$ was calculated by means of Braude's spectral data [6] for 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone. For the second geometrical conformation we have obtained, similarly, $f = 0.5640$ and $\varepsilon = 28{,}900$ which evidently do not agree with the observed value of 15,400. The conclusion is that the first conformation is the most probable. This conclusion is strengthened by the fact that the observed intensities [7] for the 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone are:

in ethanol with 10% chloroform = 13,200;
in ethanol with 10% dioxane = 14,800;
in dioxane = 15,800;
in chloroform = 16,200.

---

[5] W. KAUZMANN, "Quantum Chemistry, An Introduction", Academic Press, New York, 1957; Russian translation, Moscow, 1960, p. 489–491.

[6] E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 490.

[7] A. BALINT, Doctoral dissertation, Timişoara, 1964. "Absorption spectra in the ultraviolet and visible region", edited by Dr. L. LÁNG, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1967, vol. 8, 161.

Figure 4 represented the Courtauld model[8] for the "linear"-conformation of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone, figure 5 the "trans"-conformation model of the same compound. In figures 6 and 7 the models of "linear" and "trans"-conformations of 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone are represented. As seen from figures 4 and 5, for 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone, molecular coplanarity (favourable to conjugation) can be obtained with only small sterical strain in the "linear" conformation, but not at all in the "trans"-conformation. In the case of 3,6-dichlor-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone a "planar" conformation is impossible but, nevertheless, the "linear"-form seems less distorted and thus more probable.

---

[8] C. Robinson, "New Courtauld Atomic Models", Griffin George Ltd, 1962.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1641–1646 (1968)

# ALKALOIDS OF *HAPLOPHYLLUM SUAVEOLENS* (DC) G. DON

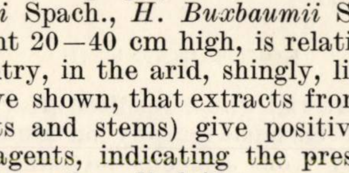
MARIA IONESCU, I. MESTER and M. VLASSA

Institute of Chemistry of the Academy
Cluj, str· Donath, 59–65

*Received January 11, 1968*

The following three alkaloids were isolated from the herbaceous plant *Haplophyllum suaveolens* (DC) G. Don, which is endemic in Dobrudja (Romania): furoquinoline base kokusaginine (II), dimethylpyranoquinolone khaplofoline (III), and the Alkaloid D. One of these, kokusaginine, is found for the first time in species of the *Haplophyllum* A. Juss. genus. Alkaloid D is very probably identical with evoxine (IV).

Some years ago – at the same time with the first communication regarding the depressant activity of dubinidine (I) from *Haplophyllum dubium* Eug. Kor. [1] on the central nervous system – our attention was directed towards the *Haplophyllum* species (family *Rutaceae*), which belong to the spontaneous flora of Romania.



I

One of these species, *Haplophyllum suaveolens* (DC) G. Don, (synonyms: *H. Biebersteinii* Spach., *H. Buxbaumii* Schur., *Ruta suaveolens* DC.), a herbaceous plant 20–40 cm high, is relatively widespread in the South-East of our country, in the arid, shingly, limy districts. [2] Preliminary investigations have shown, that extracts from all epigenous parts of the plant (leaves, fruits and stems) give positive tests with Dragendorff's and Meyer's reagents, indicating the presence of alkaloids.

In order to isolate the alkaloids, we collected [3] *H. suaveolens* from Dobrudja in the second half of July 1966 (at the end of the flowering).

---

[1] N. P. Polievtsev, *Izvest. Akad. Nauk Uzbek. SSR, Ser. Med.*, **1959**, 66; *Chem. Abstr.*, **54**, 12479b (1960).

[2] "Flora R.P.R.", vol. VI, Ed. Acad., Bucharest, 1958, p. 182.

[3] The plant was identified by Mr. E. C. Vicol from the Biological Research Center Cluj.

## ISOLATION OF THE ALKALOIDS

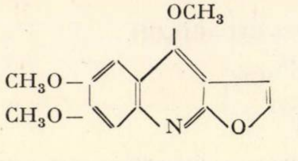
The epigenous parts of *H. suaveolens* were dried, milled and extracted with dichloromethane. The extract was processed in the usual manner, yielding the crude alkaloid mixture. Thin-layer chromatography (TLC) of this mixture revealed the presence of three major alkaloids, the $R_f$ values of which are reported in the Table. On treatment with hot benzene, the mixture was separated into two fractions, a soluble (Solution A) and an insoluble one (Residue B), both giving positive spot tests for alkaloids. Solution A and the chloroformic solution of Residue B were chromatographed on columns of neutral alumina, in an attempt to separate the alkaloids; the separation was monitored by TLC. In this manner we were able to isolate from Solution A the kokusaginine (II) (a furoquinoline alkaloid of the dictamnine group), and from Residue B the khaplofoline (III) (a known dimethylpyranoquinolone alkaloid), as well as the Alkaloid D.

*Table*

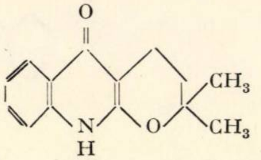
**$R_f$* values of the major alkaloids from** ***Haplophyllum suaveolens***

| Alkaloid | Silica gel G | | Colour of the spot with Dragendorff's reagent |
|---|---|---|---|
| | neutral<br>EtOAc — $C_6H_6$<br>(3 : 2) | alkaline<br>$C_6H_6$ — EtOH<br>(4 : 1) | |
| Kokusaginine (II) | 0.65 | 0.80 | violet |
| Khaplofoline (III) | 0.10 | 0.68 | light yellow |
| Alkaloid D | 0.09 | 0.64 | dark red |

* For conditions see experimental part.



II



III

## KOKUSAGININE (II)

The crystalline material which resulted after evaporation of fractions 24—38 obtained in the chromatography on alumina of Solution A was recrystallized repeatedly from aqueous methanol, and melted at 169—170°. Melting point, elemental analysis, UV and IR spectra, as well as the melting point of the picrate, 212—214° (dec.), suggested identity with the well-known furoquinoline alkaloid, kokusaginine. This has been proved by a direct comparison with an authentic sample of kokusaginine,[4] isolated from the *Balfourodendron riedelianum* (Engler) Engler,[5] with m.p. 170–171°; the two compounds have identical UV and IR spectra, $R_f$ values on TLC, and the mixed melting point is 169–17.0.5°.

---

[4] Kindly supplied by Prof. Dr. O. O. Orazi, La Plata.

[5] O. O. Orazi and R. A. Corral, *Anales Asoc. quim. argentina*, **51**, 174 (1963).

It is interesting to note that kokusaginine — with a large occurrence in the rutaceous plants [6] — has not been isolated so far, from any of the investigated species of the *Haplophyllum* A. Juss. genus.[7]

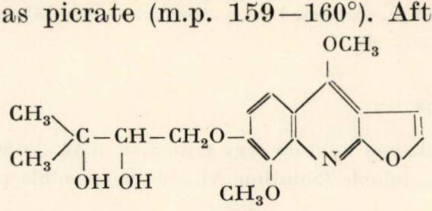
### KHAPLOFOLINE (III)

The chromatography on alumina of the chloroformic solution of Residue B (fractions 20–36) gave a crystalline compound, which after repeated recrystallizations from aqueous ethanol melted at 271–272°. The IR spectrum of the substance showed strong bands at 1632 and 3420 $cm^{-1}$($\nu_{C=O}$ and $\nu_{N-H}$ typical for 4-quinolones [8]). In its UV spectrum two bands appear, and the one, located at the shorter wave-lengths was shifted batochromically in acid medium, a fact also supporting a 4-quinolone structure. [9] The melting point, the good agreement between the spectroscopic data obtained for our compound and those published for khaplofoline, induced us to assume that they are identical. This identity was confirmed by a direct comparison of the compound with an authentic sample of khaplofoline [10]; the two substances had identical UV and IR spectra and $R_f$ values on TLC; the melting point of the mixture was 270–272°.

In addition to the three published maxima in the UV spectrum of khaplofoline[11] (234, 310 and 322 nm), we found a fourth one, which appears at 298 nm (log ε : 3.87) in both our compound and the authentic sample.

### ALKALOID D

On evaporation followed by fractional crystallization from acetone, fractions 37–60 of the chromatography of Residue B yielded a substance which was purified as picrate (m.p. 159–160°). After decomposition of



IV

---

[6] H. — G. Boit, "Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960", Akademie-Verlag, Berlin, 1961, p. 716.

[7] I. Mester, *Studii și Cercetări chim. Acad., Rom.*, **15**, 509 (1967).

[8] H. Rapoport and K. G. Holden, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4395 (1960); N. J. McCorkindale, *Tetrahedron*, **14**, 223 (1961); A. R. Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", vol. II, Academic Press, New York, London, 1963, p. 263; B. Witkop, J. B. Patrick and M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2641 (1951); M. F. Grundon, N. J. Mc Corkindale and M. N. Rodger, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4284.

[9] S. Goodwin and E. C. Horning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1908 (1959).

[10] Kindly supplied by Prof. Dr. M. F. Grundon, Belfast.

[11] I. M. Fakhrutdinova, G . P. Sidyakin and S. Yu. Yunusov, *Uzbeksk. Khim. Zhur.*, **7**, 41 (1963).

the picrate, white crystals were obtained, which melted at 152–153°. The IR spectrum of this Alkaloid D is quite characteristic for furoquinoline alkaloids,[12] but in addition a broad band assigned to $\nu_{OH}$ appears at about 3380 $cm^{-1}$. The melting point, UV and IR spectral data of the compound, as well as the melting point of its picrate are in good agreement with published data for the furoquinoline alkaloid evoxine[13] (IV). The small amount of Alkaloid D, obtained in pure state unfortunately did not enable us to perform other analyses, for a final identification.

Evoxine is one of the alkaloids with a large occurrence in the *Haplophyllum* species; it was early isolated from *H. perforatum* (M.B.) Kar. et Kir.,[14] *H. Popovii*,[15] *H. ramosissimum* Vved.[16] and from *H. dubium* Eug. Kor.[17]

## EXPERIMENTAL

All m.p.'s were determined on a Boetius apparatus. UV spectra were recorded in methanolic solutions on a Beckman DK-2A spectrophotometer, and IR spectra (in KBr discs) on a Carl Zeiss Jena UR-10 instrument.

### *Extraction of plant material*

Air-dried and milled leaves, fruits and stems of *H. suaveolens* (3.4 kg) were moistened with 10% $NH_4OH$, and after air-drying extracted with dichloromethane (Soxhlet) for 72 hrs. The dichloromethane extract was evaporated, the residue taken up in ether (1.5 l) and extracted with 20 × 100 ml portions 7% HCl (the last portion gave negative Meyer's reagent test). The aqueous acid solution made alkaline with concd. $NH_4OH$, was extracted with chloroform in a continuous liquid-liquid extractor for 24 hrs. The obtained chloroform-extract (500 ml) was again extracted with 7% HCl (5 × 100 ml); the acid extract made alkaline with concd. $NH_4OH$, and again extracted with chloroform in a continuous liquid-liquid extractor for 24 hrs. The second chloroform extract was dried on anhydrous $Na_2SO_4$ and the solvent evaporated under reduced pressure (water pump), yielding 1.05 g crude alkaloid mixture (0.03% of the dried plant weight), as a brown, viscous oil.

### *Isolation of alkaloids*

The above crude alkaloid mixture was triturated with 3× 50 ml portions of hot benzene, and separated into a soluble (Solution A) and an insoluble part (Residue B).

---

[12] L. H. Briggs and L. D. Colebrook, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2458.

[13] G. K. Hughes, K. G. Neill and E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res.*, **A5**, 401 (1952); F. W. Eastwood, G. K. Hughes and E. Ritchie, *Austral. J. Chem.*, **7**, 87 (1954); *Chem. Abstr.*, **49**, 3211i (1955); V. I. Frolova, A. I. Bankovski and M. B. Volinskaya, *Med. Ind. S.S.S.R.*, **12**, 35 (1958); *Chem. Zentr.*, **1959**, 5812; J. Holubek and O. Strouf, "Spectral Data and Physical Constants of Alkaloids", vol. I, Publ. House of the Czechoslovak Academy of Sciences Prague, and Heyden and Son Ltd., London, 1965, card No. 115.

[14] S. Yunusov and G. P. Sidyakin, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1055 (1952); T. Shakirov, G. P. Sidyakin and S. Yu. Yunusov, *Doklady Akad. Nauk Uzbek. SSR*, **16**, *6*, 28 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 6035f (1960).

[15] Z. Sh. Faizutdinova, G. P. Sidyakin and S. Yu. Yunusov, *Doklady Akad. Nauk Uzbek. SSR.*, **23**, 35 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 19700g (1966).

[16] D. Kurbanov and S. Yu. Yunusov, *Khim. Prirodn. Soedin., Akad. Nauk Uzbek. SSR*, **1967**, 289.

[17] S. A. Sultanov, V. I. Pastukhova and S. Yu. Yunusov, *Khim. Prirodn. Soedin., Akad. Nauk Uzbek. SSR*, **1967**, 355.

Solution A (in benzene) was chromatographed on 500 g neutral alumina (original Merck, to which 4% water was added); the alkaloids were eluted with a mixture of benzene-ethyl acetate 4 : 1. Fifty fractions of 15 ml each were collected in this manner. Fractions 24—38 contained only one alkaloid with $R_f$ : 0.80 (*kokusaginine* (II)), the total amount of which was 104 mg (0.003%).

Residue B was dissolved in chloroform, and chromatographed on 400 g neutral alumina (original Merck, to which 4% water was added); the alkaloids were eluted with the same solvent, and 80 fractions of 50 ml each, were collected. In the fractions 20—36 only one alkaloid appears ($R_f$ : 0.68), the total amount of which was 21 mg, m.p. 265—268° (*khaplofoline* (III)). In the fractions 37—60 two compounds were found, displaying $R_f$: 0.68 and 0.64, respectively. These fractions (37—60) were unified and the solvent was evaporated under reduced pressure (water pump). Fractional crystallization of the residue from acetone (3 ml), gave a further 12 mg of khaplofoline (III) (the total yield is 33 mg or about 0.001%), and a beige crystalline compound, which was converted into its picrate by dissolving it in a minimal amount of methanol and treating it with an ethereal picric acid solution. After keeping in a refrigerator for a few days, the precipitated yellow crystalline picrate was treated with an aqueous 5% $Na_2CO_3$ solution, giving 38 mg (0.0011%) Alkaloid D.

### *Thin-layer chromatography*

TLC was performed on plates of 5×20 cm, which were prepared in the usual manner from silica gel G Merck, for the neutral layer, but for the alkaline layer a 2% NaOH solution was used instead of water. The neutral plates were activated for 2 hrs., the alkaline ones for 30 minutes at 120°, and stored in a exsiccator over $CaCl_2$. The thickness of the plates was of 0.25 mm; length of run, 10 cm; temperature, 24°. The chromatograms were developed with Dragendorff's reagent.

For all $R_f$ value determinations, three runs were carried out, using in each case fresh eluent systems. The mean values obtained from these three runs are reported in the table.

### *Kokusaginine (II)*

After three recrystallizations from aqueous methanol, the product melts at 169—170°C. Very soluble in chloroform and alcohols, soluble in benzene and ether, insoluble in water and dilute alkalies.

UV spectrum : $\lambda_{max}$ : 244; 251; 296 sh; 308; 320 and 334 nm (log $\varepsilon$ : 4.57; 4.59; 3.89; 4.04; 4.03 and 3.91, respectively).

$C_{14}H_{13}NO_4$ (259.266) *Calcd* : C, 64.86%; H, 5.05%;
*Found* : C, 65.08%; H, 5.23%

*Kokusaginine picrate* separates from methanol as yellow needles, m.p. 212—214° (from dioxane).

### *Khaplofoline (III)*

After repeated recrystallizations from aqueous ethanol, light beige prisms, m.p. 271—272°.

UV spectrum : $\lambda_{max}$ : 234; 298; 310 and 322 nm (log $\varepsilon$ : 4.46; 3.87; 3.97 and 3.92, respectively).

### *Alkaloid D*

This alkaloid was isolated as *picrate*; yellow prisms, m.p. 159–160° (after recrystallization from 9 : 1 mixture of ether-ethanol).

The free base was obtained on treatment of the picrate with 5% $Na_2CO_3$ solution. After recrystallization from ethyl acetate, it melted at 152–153°.

UV spectrum : $\lambda_{max}$ : 247 sh ; 249 ; 306 sh ; 319 ; 332 and 344 sh nm (log ε : 4.63 ; 4.76 ; 3.74 ; 3.91 ; 3.88 and 3.76 respectively).

*Note added in proof.* Alkaloid D is indentical with evoxine, as shown by direct comparison (UV and IR spectra, $R_f$ values on TLC, m.m.p., with authentical samples, kindly supplied by Prof. Dr. E. Ritchie) Sydney and Dr. J. A. Lamberton, Melbourne.

Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1647–1649 (1968)

# CYCLIZATION OF α-ACYLAMINO ACID HYDRAZIDES TO AZLACTONES BY THE ACETIC ACID-ACETIC ANHYDRIDE MIXTURE

C. BODEA and I. OPREAN

Institute of Chemistry of the Academy Cluj, str. Donath, 59–65

*Recevied November 10, 1967*

The acetic acid-acetic anhydride mixture converts the hydrazides of unsaturated α-benzoylamino acids into the correspoding azlactones, and not into the derivatives of 1, 2, 4-triazine as reported in literature (ref.[6]).

Hydrazides of α-acylamino acids have been obtained on treating azlactones with hydrazine hydroxide.[1–4] On boiling in alkaline medium, these hydrazides undergo ring closure yielding derivatives of 1, 2, 4-triazine.[3,5] Jennings[6] reported that the same cyclization reaction could be induced by a mixture of acetic anhydride and glacial acetic acid ($Ac_2O + AcOH$).

We tried to apply Jennings' method to some hydrazides of unsaturated α-benzoylamino acids of the phenothiazine series,[7] but all our attempts in this direction failed. The $Ac_2O + AcOH$ mixture converted the hydrazides into the corresponding azlactones, which were isolated in almost quantitative yields. In order to establish whether or not the presence of a phenothiazine ring in the molecule of the hydrazides examined by us is responsible for this behaviour, we investigated the reaction of a series of *p*-substituted hydrazides of α-benzoylamino acids (II) (see scheme 1) with the $Ac_2O + AcOH$ mixture. In all these cases the corresponding azlactones (I) were obtained.

[1] G. Heller and H. Lauth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **52**, 2303 (1919).

[2] M. Vanghelovici and I. Moise, *Soc. Chim. România, Sect. Soc. române Ştiinţe, Bul. Chim. pură apl.*, **3A**, 159 (1941/1942), M. Vanghelovici and A. Ştefănescu, *idem*, p. 88.

[3] H. T. Clarke, J. R. Johnson and R. Robinson, "Chemistry of Penicillin", Princeton, 1949, p. 736, 789, 828.

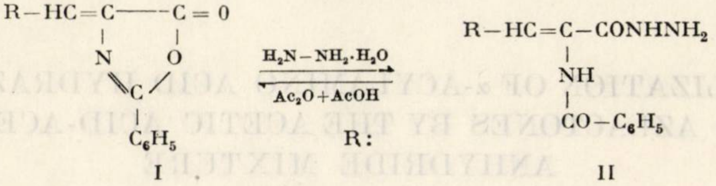
[4] F. H. Stodola, *J. Org. Chem.*, **13**, p. 757 (1948).

[5] K. Nalepa and J. Slouka, *Monatsh*, **98**, 412 (1967).

[6] K. F. Jennings, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1512.

[7] C. Bodea, V. Fărcăşan and I. Oprean, Unpublished results.

Scheme 1



a. $C_6H_5-$
b. $p-O_2N-C_6H_4-$
c. $p-H_3CO-C_6H_5-$
d. $p-(H_3C)_2N-C_6H_4-$
e. $m-O_2N-C_6H_4-$

They were identified by comparison (m.p., mixed m.p., thin-layer chromatography) with authentical samples prepared by another method. Furthermore, we subjected the hydrazide of α-benzoyl amino-*m*-nitrocinnamic acid (IIe) prepared as described in the literature [6] to the action of the $Ac_2O + AcOH$ mixture, under rigorous reproduction of the conditions indicated by Jennings,[6] but in this case too the azlactone was obtained instead of the expected derivative of 1,2,4-triazine. The identity of the azlactone thus formed with the one prepared by condensation of *m*-nitro-benzaldehyde with hippuric acid [3], was confirmed by m.p., thin-layer chromatography and IR spectra.

*Table 1*

**Physical constans of azlactones Ia − Ie**

| Azlactones I | m.p., °C[8] |  | νC = O (cm$^{-1}$) |  |
|---|---|---|---|---|
|  | Prepared according to literature data | Prepared from hydrazides | Prepared according to literature data | Prepare from hydrazides |
| Ia | 166−7 | 166−7 |  |  |
| Ib | 237 | 238−9 |  |  |
| Ic | 155−6 | 154−6 |  |  |
| Id | 213−4 | 213−4 |  |  |
| Ie | 175−6 | 174−6 | 1805 | 1805 |

The formation of azlactones from hydrazides of this kind was also reported in the literature [2] but under different conditions.

The conversion of the hydrazide IIa into the azlactone Ia was examined in more detail, in order to obtain some information about the course of the reaction.

Thus, the hydrazide IIa was heated in xylene, glacial acetic acid and acetic anhydride in three parallel runs. On the other hand, the hydrazide was converted into the acetyl derivative and the latter was subjected to the same series of experiments. None of the two substances was converted into azlactone by heating in xylene; only the acetyl derivative underwent ring closure in acetic acid, while both substances yielded Ia upon heating in acetic anhydride.

---

[8] The melting points are not corrected.

These data enable us to suggest the following probable pathway of the cyclization reaction described here. The first stage consists in an acetylation of the hydrazide; the acetyl group facilitates the splitting of the hydrazide residue and a carbocation is thus formed. The latter induces the closure of the oxazolonic ring by an electrophilic attack at the amidic carbonyl oxygen.

However, the experiments carried out in xylene showed that simple heating of the acetyl derivative is not sufficient for converting it into azlactone. Further experiments are needed to elucidate the part played by glacial acetic acid in this reaction.

## EXPERIMENTAL

### *Preparation of the starting matters*

The following substances were prepared accordingly to literature data: Ia–c[2], Ie[2], : Id[9], IIa-d[4], IIe[6].

### *Preparation of azlactones*

a) *From hydrazides (general procedure).* A suspension of 1 g hydrazide in a mixture of 14 ml acetic anhydride and 14 ml glacial actic acid was heated on a steam bath for 40 minutes. From the hot filtered solution, 0.5–0.8 g. pure azlactone were obtained on cooling.

Attempts to obtain the azlactone Ia by heating for 40 minutes on the steam-bath, the hydrazide IIa either in xylene or in glacial acetic acid failed.

b) *From the acetyl-derivative of IIa.* Starting from the acetyl-derivative of IIa under the conditions given above for the hydrazides (general procedure) the azlactone Ia was obtained.

The same azlactone was obtained by heating the acetyl-derivative of IIa in glacial acetic acid for 40 minutes on the steam-bath. The reaction could not be performed if xylene was used instead of glacial acetic acid.

### *Instruments*

Thin-layer chromatography was carried out on Silicagel G, developed with chloroform-carbon tetrachloride 1 : 1. (The substances were dissolved in chloroform).

For recording IR spectra, a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR-10 was used; the substances were prepared as KB pellets.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

---

[9] F. W. SCHULER and S. C. WANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2220 (1950).

F 1103

# INDEX DU TOME 13 (1968)

## INDEX DES AUTEURS

Page

Aftalion H. et R. Simionovici, F. M. Albert, Dosage spectrophotométrique en UV des dérivés de l'acide *p*-chlorophénoxy-iso-butyrique (L'ester éthylique et le sel de sodium) et son application aux préparations pharmaceutiques . 1195

Albert F. M., voir Aftalion H. . . 1195

— und E. Butuceanu, M. Cupfer, Die komplexometrische Bestimmung einiger Amine . . . . . 905

Albescu I., voir Spacu P. . . . . . 425

Almasi L. und A. Hantz, Über heteroorganische Verbindungen. XXXIII. Reaktionen der O,O-Di-alkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride mit magnesiumorganischen Verbindungen. . 653

— voir Zsakó J. . . . . . . . . . 1483

Angelescu E. et G. Popescu, L'influence de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de quelques colloïdes électrolytiques d'association. II . . . 1207

Angelescu Em., voir Terlecki A . . 997

Armeanu V. and L. M. Băloiu, M. Damian, The spectrophotometric determination of $[Au(CN)_2]^-$ ion with malachite green . . . . . 1617

Arsene A., voir Bally I. . . . 1225, 1391

Aşteleanu M., voir Ceauşescu D. . 325

Avram M. and I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Investigations in the cyclobutane series. XVI. Diels-Adler syntheses of *cis*-3.4-dichlorocyclobutene with cyclic dienes . . . . . . . . . . 505

— and Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, A. Juvara, C. D. Nenitzescu, Investigations in the cyclobutane series. XVII. Addition of halogens to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene . . . . . . . . . . . 1075

— and Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany, C. D. Nenitzescu, Investigations in the cyclobutane series. XVIII. Elimination of hydrogen halides from stereoisomeric 1. 2. 3. 4- tetrahalocyclobutanes . . . . . . . . . . 1085

Page

— and Gh. D. Mateescu, M. Renţea, I. G. Dinulescu, C. D. Nenitzescu, Investigations in the cyclobutane series. XIX. Halogen eliminations from 1.2.3.4-tetrahalocyclobutanes . . . . . . . . . . 1097

Avramescu F., Studies on furfural. XLII. Solid-liquid phase equilibria in binary systems of furfural, monofurfurylidene-acetone and difurfurylidene-acetone . . . . . . 175

— and E. J. Tomuş, Studies on furfural. XLIII. Heat of solution of mono- and difurfurylidene-acetone in furfural . . . . . . . . . . 297

Axente D. et Tr. Fodor, V. Mercea, M. Peculea, Installation expérimentale pour la séparation isotopique de l'azote-15 par échange isotopique entre NO, $NO_2$ et $HNO_3$ 707

Bacaloglu R., voir Nanu I. . . . . 493

Bădilescu S., Simultaneous vibrational transitions. I. Competitive simultaneous vibrational transitions in carbon disulfide-iodoform-iodine mixtures . . . . . . . 1297

Baiulescu Gh., Compte rendu . . . 657

Balaban A. T., voir Bally I. 1225, 1391, 1507

— voir Bratu C. . . . . . . . . . 625

— and C. C. Renţia, E. Ciupitu, Chemical graphs. VI. Estimation of the relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon . . . . . . 231

— voir Stănoiu I. I. . . . . . . . 127

Balint A. and Z. Simon, Molecular orbital calculations in the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone series. I.A perturbational variant applied to the 3, 6-dichloro- 2, 5- bis- phenylamino-derivatives with electron - donor and electron-acceptor groups . . 1427

— and Z. Simon, Molecular orbital calculations in the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone series. II. Intensity calculations and the geometry of the ground state of 2,5-bis-phenylamino-1,4-benzoquinone . . . . . . . . 1633

— voir Vîlceanu R. . . . . 533, 1623

Băloiu L. M., voir Armeanu V. . . 1617

Bally I. and A. Arsene, A. T. Balaban, G. V. Boyd, Heterocyclic organoboron compounds. IX. Chelates of 2-aminotropone with 1,3,2-benzodioxaboroles or diphenylborinic esters . . . . . . . . . . 1391

— and A. Arsene, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romaş, A. T. Balaban, Heterocyclic organoboron compounds. VIII. Chelate compounds formed by alkyl-substituted benzodioxaboroles or by diphenylborinic esters with tropolone or 1,3-diketones . . . . . . . . . . . . 1225

— and E. Ciornei, A. T. Balaban, Heterocyclic organoboron compounds. X. Chelate compounds of (p-anisyl)-phenyl-borinic acid with 1,3-diketones . . . . . . . . . . 1507

Bărbulescu Fl., voir Murgulescu I. G. . . . . . . . . . . . . . 841

Bejan L., voir Sternberg S . . . . 1555

Beldean L., voir Macarovici D. 755, 1351

Beldie R. and M. Craiu, V. E. Sahini, Raman spectrum of acetophenone. Solvent influence on the C = O and C = C line (I) . . 1271

Binder U., voir Postescu D. . . . . 561

Bodea C., voir Fărcăşanu V. . . . 647

— and V. Fărcăşan, T. Panea, Reductive dehalogenation of polyhalogenophenothiazines . . . . . . . . . 971

— and I. Oprean, Cyclization of α-acylamino acid hydrazides to azlactones by the acetic acid-acetic anhydride mixture . . . . . . . . . . . . 1645

— voir Terdic M. . . . . . . 833, 1241

— and M. Terdic, 3H-phenothiazine-3-ones. XIII. The mechanism of the conversion of halogeno-phenothiazines into halogenophenothiazones . . . . . . . . . . . . . . 1235

Bodor N., Remote effects. I. On the nature of the effects of remote substituents . . . . . . . . . 555

— voir Mantsch O. . . . . . . . . 1435

— and O. Mantsch, Remote effects. II. Substituents effects in epoxidation of steroidic C-4,5 double bond . . . . . . . . . . . . 1153

Bojan N., voir Ripan R. . . . . . . 421

Boroş M., voir Mureşan N. . . . 1055

Bostan M., voir Ciobanu A. . . . . 1497

— voir Giurgiu D. . . . . . . 943

Boyd G. V., voir Bally I. . . . . 1391

Bratu C. and A. T. Balaban, Some properties of electrolytically generated cetyltrimethylammonium amalgam, a metallic-covalent surface agent . . . . . . . . . . . 625

Brezuleanu V. and A. Ivanov, The calculus of electrostatic matrix elements for the tetragonal symmetry . . . . . . . . . . . . 163

— and A. Ivanov, The calculus of electrostatic matrix elements for the $C_{2v}$ symmetry . . . . . . . 393

— voir Sahini V. E. . . . . . . . 1119

Brumă M., voir Stoicescu-Crivetz L. 1069

Budiu T., voir Ripan R. . . . . . 77

Butuceanu E., voir Albert F. . . . 905

Butucelea Al. Compte rendu . . . 249

— voir Sahini V. E. . . . . . . . 985

Calu C., voir Ripan R. . . . . . . 1027

Caraculacu A., voir Rucinschi E. 637

Carpov A., voir Dima M. . . . . . 485

Ceauşescu D. und M. Aşteleanu, Mikrobestimmung der Komponenten einiger Mischdüngemittel des Typs NPK in einer Probe . . . . 325

Chiotan C. et M. Szábo, Marquage au $^{35}S$ de la sulfanilamide . . . 1371

Chiriţă C., voir Teodorescu N. . . . 335

Chirulescu T. and E. Segal, Gas chemisorption on ferromagnetic powder. III. Carbon monoxide ferrite system . . . . . . . . . 1577

Ciobanu A., voir Giurgiu D. . . . 943

— et I. Vozniuc, M. Bostan, N. Voiculescu, I. Popescu, Combinaisons aluminium-arylamidiques. II. Réaction du triphényl-aluminium avec les amines aromatiques bifonctionnelles . . . . . . . . . . . . 1497

Ciolac S., voir Radovici O. . . . . . 31

Ciornei E., voir Bally I. . . . . . 1507

Cismaru D. and Al. Fruma, Hydrogen chemisorption on finely dispersed platinum supported on $Al_2O_3$ . . 139

— and Al. Fruma, Hydrogen chemisorption on S.B.K. coked and regenerated reform catalyst . . 1277

— and Al. Fruma, Effect of temperature on chemisorption on finely dispersed platinum supported on alumina . . . . . . . . . . . . 679

— and P. Miu, The dehydrogenation of diethylbenzene . . . . . . . . 387

— and V. Nacea, The kinetics of the reaction $Al_2O_3$-MgO . . . . . . . . 541

— and S. Zervudis, Reactions in solid media. Kinetics of the formation of the mixed oxide CoO.$Al_2O_3$ from a powder mixture 275

Ciupitu E., voir Balaban A. T.. . 231

Comşa G., On the Hall tension changes in thin metallic films during chemisorption . . . . . . . . . . . 1003

— voir Murgulescu I. G. . . . . . . 1261

Constantinescu E., voir Murgulescu I. G. . . . . . . . . . . 841

Contineanu M., voir Murgulescu I. G. 661

Costache D., voir Popa Gr. . . . . . 573

Costeanu G. et O. Landauer, C. Mateescu, Contribution à l'étude de l'effet du solvant et du salin sur la vitesse d'hydrolyse acide de l'acétate de *n*-butyle . . . . . 155

Crăciuneanu R. und E. Florean, Verhalten der Schwermetallkationen gegenüber 1-Acyl-4-arylthiosemicarbazid. I. Photokolorimetrische Bestimmung des Kobalts mittels 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid 105

Craiu M., voir Beldie R. . . . . . . 1271

— and G. Gruder, Raman spectra of some hydrochloric solutions of titanium tetrachloride . . . . . 1581

Crişan I. Al., Berechnung des Äquivalenzpunktes in Substitutions- und Additionsreaktionen . . . . 455

— et A. S. Matei, Le titrage des mélanges de bismuth et de cuivre avec l'EDTA . . . . . . . . . . . . . 1347

Cristea Al., voir Telecki A. . . . . . 997

Cristescu C., 6-Azauracil derivatives with potential cytostatic activity. VI. An improved synthesis of 2-β-D-ribofuranosyl-as-triazine-3,5(2H,4H)-dione(6-azauridine) . . . . . . . . 365

Crusos A. et D. Feldman, Cr. Simionescu, Greffage mécanochimique des polyoxyméthylènes. II. Copolymères à monomères acryliques . . 1489

Cuiban F., Compte rendu . . . . 1257

Cupfer M., voir Albert F. . . . . 905

Curea E., voir Grecu I. . . . . . 781

Daicoviciu C., voir Postescu D. . . 561

Damian M., voir Armeanu V. . . . 1617

Daneş S., voir Ionescu D. T. . . . 81

David B., voir Tătaru S. . . . . . 429, 787

Deleanu Th., voir Isăcescu D. A... 1215

Demetrescu C., voir Teodorescu N. 335

Dima M. et A. Carpov, S. Maxim, Polymères régulateurs de croissance, I. Estérification de l'alcool polyvinylique avec les chlorures des acides -2,4-dichlorphénoxyacétique et -2,4,5-trichlorphénoxyacétique. . 485

— voir Marcu M. . . . . . . . . 359

— and I. Petrariu, Growth-regulating polymers. III. The chlorination of poly[(*p*-vinylbenzyl)dimethyl-β-hydroxyethylammonium chloride] with thionyl chloride . . . . 611

Dimonie M., voir Stoicescu C. . . . 109

Dinulescu I. G., voir Avram M.. 505, 1075, 1085, 1097

Drăgulescu C. und I. Menessy, M. Pîrlea, Metallkomplexe der Anthranyldiessigsäure (ANDA). VII. . . . 307

— und R. Pomoje, Untersuchungen über die Extraktion von Eisen aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. III. Über Lösungen von wasserfreiem FeCl$_3$ in Butylacetat . 191

— und R. Pomoje, Untersuchungen über die Extraktion von Fe(III) aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. IV. Extraktion mit Butylacetat-Benzolgemisch aus salzsauren Lösungen. Verhalten von wasserfreiem FeCl$_3$ in Butylacetat . . 1585

— und T. Simonescu, G. Nemeş, Extraktion von Zirkonium in flüssiger Phase mit n-Butanol. I . . . . 1469

Dulămiţă N., voir Liteanu C. . . 437

Enea O, voir Luca C. . . . . . . . 721

Eger I., voir Ripan R. . . . . . . 421

Fărcăşan M., voir Ionescu M. . . . 963

Fărcăşan V., voir Bodea C. . . . . 971

— and I. Oprean, C. Bodea, Azlactones of the phenothiazine series. II. Ethanolysis of some azlactones of the phenothiazine series . . .. 647

Feldman D., voir Crusos A. . . . 1489

— voir Uglea C. . . . . . . . . 949

Feldman M., voir Sahini V. E. . . . 527

Filip Gh., voir Tătaru S. . . . 89, 429, 787

Firescu D. and D. Negoiu, On an attempt of stochastic modelling of multicompartmented systems in chemistry . . . . . . . . . . . 57

Florean E., voir Crăciuneanu R. . 105

— voir Popper E. . . . . . . . . . 909

Fodor Tr., voir Axente D. . . . . . 707

Frenkel Z., voir Silberg A. . . . 1251

Fruma Al., voir Cismaru D 139, 683, 1277

Furnică Gh., La rétention de l'anion $^{131}$I par des échangeurs d'ions inorganiques . . . . . . . . . 225

Gabe I., voir Petrovanu M. . . . . 513

— voir Rucinschi E. . . . . . . . 637

Găinar I. and A. Ponta, On the thermal behaviour of methanol solutions of neutron irradiated chromium (III) acetylacetonate . . 401

Galasiu I., voir S. Sternberg . . 991

Gănescu I. und Cs. Várhelyi, D. Oprescu, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanato - chrom (III)- ions. VIII. Kobalt (III) amminderivate der Rhodanilsäure . . . . . . . 1321

— voir Zsakó J. . . . . . . . . 581, 727

Ganovici I. and L. Ganovici, On the fluctuation of the coordination

number of the InSb compound in liquid state . . . . . . . . . . . 879
— voir Petrescu N. . . . . . . . 865
— voir Zămîrcă Şt. . . . . . . . . 1011
Ganovici L., voir Ganovici I. . . . 879
— voir Petrescu N. . . . . . . . 865
— voir Zămîrcă Şt. . . . . . . . 1011
Gavăt I. and V. Kenyeres-Ursu, C. Stoicescu. Contributions to the explanation of the urea-formaldehyde monomer and polymer structure. II . . . . . . . . . . . . 809
— and O. Pascu-Butufei, C. Stoicescu, V. Kenyeres-Ursu, Contributions to the elucidation of the structure of urea-formaldehyde polymers by pyrolysis. I . . . . . 599
Georgescu N., voir Isăcescu D. A. . 1215
— voir Niculescu V. . . . . . . 1375
Gheorghiu C., Contributions to the coordinative chemistry of rhodium. I. Coordination compounds of rhodium (IV) with biguanide derivatives . . . . . . . . . . . . . 1181
Gheorghiu V., voir I. V. Ionescu. . 921
— voir Isăcescu D. A. . . . . . . 1215
Ghirvu C. I., voir Sahini V. E. . . 851
Ghiţă C., Light scattering in carbon disulphide-alcohols systems . . . 1019
Giurgiu D. und A. Ciobanu, M. Bostan, I. Popescu, Triphenyl-Aluminiumverbindungen mit heterocyklischen Basen . . . . . . . . . . 943
Goia I. and H. H. Mantsch, M. Ionescu, Acridine-N-oxides. III . 1511
Grecu I. et E. Curea, Combinaisons complexes de la dihydrazinophtalazine. VI. Les sulfates dihydrazinophtalazino-métalliques . . . . . . 781
Gruder G., voir Craiu M. . . . . . 1581
Gruia M., voir Nicolescu A. . . . 1301
Haiduc I., voir Ungurenaşu C. . . 957
Hantz A., voir Almasi L. . . . . 653
Herdlicka C., voir Sternberg S. . . 13
Hlevka G., voir Musa M. . . . . 547
Hodoşan F., voir Mantsch O. . . . 1435
— and A. Pop-Gocan, N. Şerban, One-step conversion of a $3\alpha$, $6\alpha$-ditosyloxy-$5\beta$-steroid into the corresponding $\Delta^4$-3-oxo derivative . . 1245
Iliescu V., voir Popa G. . . . . . 447
Ionescu I. V. et V. Gheorghiu, D. A. Isăcescu, Etudes dans le domaine du furfurol. XLVI. Influence des conditions de polymérisation sur la constante diélectrique et sur le facteur de pertes diélectriques pour les polymères de furfurol-acétone 921
Ionescu M. et M. Fărcăşan, J. Panea, Microthermoanalyse de quelques systèmes binaires de nitrodérivés aromatiques . . . . . . . . . . . . . 963
— voir Goia I. . . . . . . . . . 1511
— et S. Mager, Combinaisons moléculaires de l'isomère β de l'hexachlorcyclohexane . . . . . . . . 631
— and I. Meşter, M. Vlassa, Alkaloids of *Haplophyllum suaveolens* (DC) G. Don . . . . . . . . . 1639
Ionescu N. I., On the variation of the scattering coefficient $p$ of electrons chrom thin silver films after oxygen chemisorption . . . . . . . . . . 683
— voir Murgulescu I. G. . . . . 1533
Ionescu T. D. und F. Stoica, S. Daneş, Die Rückgewinnung der Nichteisenmetalle aus Schwefelkiesaschen mittels Ionenaustauscher . 81
Iosif I., voir Nalbandian A. B. . . 671
— and I. A. Schneider, A. B. . . Nalbandian, Die Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure III. Über den Zusammenhang zwischen der Form und der Lage des Temperaturmaximums und der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte . . . . . . . . . . . 857
Isăcescu D. A. et Th. Deleanu, V. Gheorghiu, N. Georgescu, La conductibilité électrique de quelques polymères pyrolysés . 1215
— voir I. V. Ionescu . . . . . . 921
— voir Niculescu V. . . . . . . 1375
Ivan E., voir Spacu P. . . . . . 425, 1177
Ivanov A., voir Brezuleanu V. . . 163, 393
Juvara A. voir Avram M. . . . . 1075
Kékedy L. and F. Makkay, Experimental approach to the characterization of pretreated platinum electrode surfaces. I. A chronopotentiometric study . . . . . . . . . 739
Kenyeres-Ursu V., voir Gavăt I. 599, 809
Kerek F., voir Simon Z. . . . . 381
Kiss-Imreh G., voir Ripan R. . . . 1313
Kovács G., voir Radovici O. . . . 1409
Kwapniewski Z., voir Siechowski J. 1147
Landauer O., voir Costeanu G. . . 155
Lazăr D. P. und I. A. Schneider, Über die ,,kalte Flamme'' bei der Methanoxidation . . . . . . . . . 1285
Liteanu C. et N. Dulămiţă, Thermochromatographie sur couche mince. II. Séparation de la glycine d'avec la glutamine sur couche de cellulose . . . . . . . . . . . . . 437
— voir Lukács I. . . . . . . . . 95, 713
— et M. Mioşcu, Contribution au problème de la détermination du point d'équivalence. X. Le calcul de la variation du potentiel ($\Delta E$) autour du point d'équivalence et du potentiel d'équivalence dans les

titrages potentiométriques . . 1185
— et M. Mioșcu, L'utilisation des membranes pour l'indication du point d'équivalence. III. Membranes en papier-parchemin imprégnées de précipités des cations alcalinoterreux . . . . . . . . . . . 209
— et M. Mioșcu, I. Popescu, L'utilisation des membranes pour l'indication du point d'équivalence. IV. Sur l'électrode-membrane de papier-parchemin imprégnée de $Ba_3(As_4O_4)_2$ et son utilisation dans des titrages potentiométriques acidobasiques . . . . . . . . . . . 569
— voir Mirel C. . . . . . . . . 1035
— and A. Ungureanu, Chromatographic behaviour of metal ions on paper treated with phosphoric esters. I. Utilisation of triallylphosphate for the separation of the mixture: $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$and $Fe^{3+}$. 899
Literat L., Deviations from the stoichiometry and structural modifications of some aluminae . . . . . 1161
— Données thermoanalytiques sur la non-stoechiométrie de quelques alumines noires réductrices . . 731
Luca C. and O. Enea, The determination of secondary dissociation constants of phosphoric and *o*-phthalic acid in a 50 % ethanol-water mixture . . . . . . . . . . . 721
Lukács I., voir Mirel C. . . . . 1035
— and C. Strusievici, C. Liteanu, Vanadates. XIII. Reactions between vanadium pentoxide and potassium vanadate . . . . . . . . . . . 95
— et C. Strusievici, C. Liteanu, Sur les vanadates. XIV. Propriétés électriques des composés de la famille $K_x V_x^{IV} V_{2-x}^{V} O_5$ $(0 < x \leqslant 1)$ . . . 713
Lupu D., voir Mirel C. . . . . . . 1035
— voir Ripan R. . . . . . . . 303
Macarovici D. et L. Beldean, Le dosage gravimétrique de l'ion phosphate sous forme de phosphate de zirconyle . . . . . . . . . . . . . 755
— et L. Beldean, Sur la synthèse thermique du pyrophosphate de zirconyl et du pyrophosphate de zirconium. . . . . . . . . . . . . . . 1351
Macarovici Gh. Const., voir Nicula A. 1329
— et M. Străjescu, Oxydes mixtes au titane . . . . . . . . . . . .
I. Synthèse de quelques complexes de titanyl-oxalate de cobaltammines . . . . . . . . . . . . . . 1477
— et M. Străjescu, Oxydes mixtes au titane. . . . . . . . . . . . . .
II. Décomposition thermique du titanyl-oxalate d'hexamminocobalt (III) . . . . . . . . . . . . . 1601
Mager S., voir Ionescu M.. . . . . 631
Makkay F., voir Kékedy L. . . . . 739
Mantsch H. H., voir Goia I. . . . 1511
Mantsch O., voir Bodor N. . . . . 1153
— und N. Bodor, F. Hodoșan, Kinetische Untersuchungen am System Essigsäureanhydrid - Salpetersäure-Essigsäure-Acetylnitrat . . . . . . 1435
Marchidan D. I. et Cr. Telea, Chaleur de fusion du mélange binaire $NaNO_3$ $+ KNO_3$ . . . . . . . . . . . . 1291
— et Cr. Telea, Chaleur de mélange dans les systèmes binaires de sels fondus : NaCl+KCl ; CsCl+NaCl ; CsCl+KCl et CsCl+RbCl . . . . 1141
— et Cr. Telea, Les chaleurs de mélange dans les systèmes binaires de sels fondus . . . . . . . . . . . 291
Marcu Gh. et F. Tolea, V. Săcelean, Détermination de la concentration des solutions de $Na_2CrO_4$ et de $Na_2Cr_2O_7$ dans le processus de fabrication par la réflexion des radiations β 1365
— et V. Săcelean, Dosages indirects par la méthode de la rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$.I. Dosage du sodium . . . . . . . . . . . . 1463
Marcu M. and M. Dima, Coordination polymers. II. Polycoordination of isophthalic bis-thiosemicarbazone with cadmium and mercury . . . 359
Marcu P., voir Popper E. . . . . . 909
Maniu C., voir Șuteu A. . . . . . . 1201
Mateescu C., voir Costeanu G. . . . 155
Mateescu Gh. D., voir Avram M. 505, 1075, 1085, 1097
Matei A. S., voir Crișan I. Al. . . . 1347
Mavrodin M., voir Popea E. . . . . 591
— voir Spacu P. . . . . . . . . . 775
Maxim S., voir Dima M. . . . . . . . 485
Menessy I., voir Drăgulescu C.. . . . 307
Merca E., voir Tribunescu P. . . . . 49
Mercea V., voir Axente D.. . . . . . 707
Meșter I., voir Ionescu M. . . . . . 1639
Micu-Semeniuc R., voir Nicula A. . . 1329
Mihai Fr. und R. Nuțiu, Strukturuntersuchungen der 5-Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) und ihrer monosubstituierten Salze . . . . 39
— voir Simon Z. . . . . . . . . . 147
Mioșcu M., voir Liteanu C. 209, 569, 1185
Mirel C. et D. Lupu, I. Lukács, C. Strusievici, C. Liteanu, Sur les vanadates. XV. La susceptibilité magnétique des composés $Na_x V_x^{IV}$ $V_{2-x}^{V} O_5$ $(0<x\leqslant 1)$ . . . . . . . 1035
— voir Ripan R. . . . . . . . . . 303
Mironov K. E., voir Popov A. T. 765

Misdolea C., voir Vîlcu R. . . . . 281, 1125

Miu P., voir Cismaru D. . . . . . . . 387

Murgulescu I. G. et Fl. Bărbulescu, E. Constantinescu, Activités thermodynamiques déterminées à l'aide des éléments thermogalvaniques. Notes I et II . . . . . . . . . 841

— and G. Comşa, Hall tension changes in thin silver films during oxygen chemisorption . . . . . . . . . . 1261

— and Contineanu M., Kinetics of the radiolysis of potassium oxalate and oxalic acid . . . . . . . . . . . 661

— and N. I. Ionescu, Effect of oxygen chemisorption on the electrical resistance of thin copper films . . . 1533

— et D. Topor, Détermination du nombre de transport dans le nitrate de rubidium fondu . . . . . . . . . 3

— et D. Topor, Electromigration dans les nitrates monovalents fondus. Les ions d'argent et de thallium . . . 979

— and L. Topor, Molecular association of rubidium and cesium halides in gas phase . . . . . . . . . . . 1109

— and I. Vartires, On the standard potential of thin gold films . . . . 1397

— and M. I. Vass, Gas adsorption on thin metallic films. Surface potential variation in oxygen-gold system 373

— and M. I. Vass, Gas adsorption on thin metallic films. Variation of surface potential in the oxygen-silver system . . . . . . . . . . 1521

Mureşan I. and L. Zador, Latex-solution transitions in polyacrylate dispersions. Effect of the nature of solvent on the transition and of the state of polyacrylate molecules in solution 819

Mureşan N. and M. Boroş, V. Mureşan, M. Pleniceanu, Spectrophotometric study of some binary systems. I. Spectrophotometric study of the binary system Pd (II)-1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid. Spectrophotometric determination of Pd (II) with 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid . . . . . . . . . . . . . . 1055

Mureşan V., voir Mureşan N. . . . . 1055

Musa M. and G. Hlevca, Absorption spectra of some hydrated $Co^{2+}$salts 547

Nacea V., voir Cismaru D. . . . . . 541

Nalbandian A. B., voir Iosif I. . . 857

— und I. Iosif, I. A. Schneider, Die Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure. II. Über die Bedingungen der ,,Temperaturmaximum'' Bildung . . . . . . . . . 671

Nanu I. und R. Bacaloglu, Gr. Pop, Ultrarotspektren von Homo- und Copolymeren des Vinylacetats. II. Vinylacetat-Maleinsäurediester-copolymere . . . . . . . . . . . 493

Născuţiu T. and Pencea C., Radioactivation analysis of the inorganic ions of several textile fibres . . 1359

— voir Popa Gr. . . . . . . . . 315, 447

Necşoiu I., voir Schiketanz I. I. . . . 1385

Negoiu D., voir Firescu D. . . . . . 57

Nemeş G., voir Drăgulescu C. . . . . 1469

Nenitzescu C. D., voir Avram M. . 505, 1075, 1085, 1097

— voir Schiketanz I. I. . . . . . 1385

Nicolau Cl., voir. Terlecki A. . . . . 997

Nicolau I., L'hydrogénation de l'éthylène sur silicagel platiné . . . . . 71

Nicolescu A. and M. Gruia, The variation of the catalytic activity of some aluminas function of their preparation . . . . . . . . . . . 1301

Nicolescu I. V., voir Terlecki A. . . 997

Nicula A. and R. Micu-Semeniuc, Const. Gh. Macarovici, The study of the complex combinations with diphenyl derivatives. XXII. The ESR investigation of some complex copper (II) thiocyanates . . 1329

Niculescu V. and N. Georgescu, D. A. Isăcescu, Proton magnetic resonance studies of mono- and dimethylol urea . . . . . . . . . 1375

Nuţiu R., voir Mihai Fr. . . . . . 39

— voir Simon Z. . . . . . . . . . 147

Olteanu N., voir Zuca St. . . . . . 1567

Oprea S., voir Simionescu Cr. . . . 793

Oprean I., voir Bodea C. . . . . . . 1645

— voir Fărcăşan V. . . . . . . . . 647

Oprescu D., voir Gănescu I. . . . . 1321

Ostrogovich G., voir Simon Z. . . . . 381

Panea J., voir Ionescu M. . . . . . 963

Panea T., voir Bodea C. . . . . . . 971

Paraschiv M., voir Bally I. . . . . . 1225

Pârlog C., voir Popea F.. . . . . . . 473

Pascu N., voir Ripan R. . . . . . . 885

Pascu-Butufei O., voir Gavăt I. . . . 599

Paskucz L., voir Zsakó J. . . . . . 1483

Peculea M., voir Axente D. . . . . . 707

Pencea C., voir Născuţiu T. . . . . 1359

Petrescu M., Self-diffusion of indium in molten indium-tin eutectic alloy down to the freezing point . . . . 687

Petrescu N., voir Zămîrcă Şt. . . . 1011

— and Şt. Zămircă, L. Ganovici, I. Ganovici, Self-diffusion of indium in molten InSb compound . . . . . 865

Petrovanu M. et A. Sauciuc, I. Gabe, I. Zugrăvescu, L'addition des philodiènes sur la phtalazine. II. Action de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur la phtalazine . . . . . 513

Petrariu I., voir Dima M. . . . . . . 611

Pirlea M., voir Drăgulescu C. . . . . 307

|Pirtea Th.,| voir Sahini V. E. . . . . 985

Pleniceanu M., voir Mureşan N. . . 1055

Plonski, I. H., Preliminary study on the kinetics of the Cd/Cd$^{2+}$ (alcohol) electrode at equilibrium . . . 65

Pogany I., voir Avram M. . . . . 1085

Pomoje R., voir Drăgulescu C. . 191, 1585

Ponta A., voir Găinar I. . . . . . . 401

Pop Gr., voir Nanu I. . . . . . . . 493

Pop-Gocan A., voir Hodoşan F. . . . 1245

Popa Gr. et D. Costache, Détermination cinétique du cobalt . . . . . 573

— and T. Năşcuţiu, Paper chromatography of inorganic substances. VII. The efficiency of benzyl alcohol solvents . . . . . . . . . . . . . . 315

— and T. Năşcuţiu, V. Iliescu, Paper chromatography of inorganic substances. VIII. Hydrofluoric acid-hydrochloric acid solvents . . . . 447

Popea F. and M. Mavrodin, A spectrophotometric study of the UO$_2^{2+}$-dihydroxymaleic acid system in organic solvents. A new method for the determination of uranium (VI) in the presence of thorium and rare earth 591

— and C. Pirlog, Spectrophotometric study of the reaction of the uranyl ion with derivatives of pyrimidine 473

Popescu Fl., Phosphorus containing organic polymers. I. Phosphorylation of the styrene-divinylbenzene copolymer . . . . . . . . . . . 1061

Popescu G., voir |Angelescu E.| . . . 1207

Popescu I., voir Ciobanu A. . . . . . 1497

— voir Giurgiu D. . . . . . . . 943

— voir Liteanu C. . . . . . . . 569

Popov A. P. i K. E. Mironov, Fazovye diagrammy sistem H$_2$O-Nd (NO$_3$)$_3$ i H$_2$O-Sm(NO$_3$)$_3$ . . . . . . . . . 765

Popper E. et E. Florean, P. Marcu, Un nouveau réactif organique utilisé dans la chromatographie sur papier. L'identification et la séparation du Cu$^{II}$, de l'Hg$^{II}$, du Co$^{II}$, du Ni$^{II}$, du Zn$^{II}$ . . . . . . . . 909

— Voir M. Şerban . . . . . . . . 1051

Postescu D. et C. Daicoviciu, U. Binder, L'étude des spectres en infrarouge de quelques nouveaux dérivés de l'amino-2-thiadiazole-1,3,4 . . . . 561

Purdela D., Theory of $^{31}$P n.m.r. chemical shifts. I. Expression of the nuclear magnetic shielding constant in a steady magnetic field . . . . 1415

Radovici O. and S. Ciolac, The anodic behaviour of titanium in oxalic acid solutions . . . . . . . . . . . . 31

— and G. Kovacs, The influence of specific adsorption of halide anions on anodic dissolution of zinc in neutral solutions . . . . . . . . . . 1409

— and E. Roman, The effect of some N-cetyl-β-picolinium salts on the corrosion of iron in sulfuric acid solutions . . . . . . . . . . . . . 135

— and V. Tucsek, The differential capacity of the Si-HF system . . . 1549

Renţea M., voir Avram M. . . . . 1097

— voir Schiketanz I. I. . . . . . . 1385

Renţia C. voir Vilceanu R. . . . . . 1623

Renţia C. C., voir Balaban A. T. . . 231

Ripan R. und T. Budiu, Komplexsalze der Phosphor-Titan-Molybdänsäure 77

— and C. Calu, Contribution to the chemistry of the metatungstic acid 1027

— et I. Eger, N. Bojan, Etude des nitrates métalliques en mélange de solvants. I. Les systèmes : nitrate d'uranyle hexahydraté— acétone — tétrachlorure de carbone ; nitrate d'uranyle dihydraté - acétone -tétrachlorure de carbone . . . . . . . 421

— and C. Mirel, D. Lupu, Adducts of nickel-O-O-diethyldithiophosphate with N-butylamine, pyridine and piperidine. . . . . . . . . . . . 303

— et A. Şuteu, L'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. II. L'utilisation du phosphomolybdovanadate de nitron comme échangeur d'électrons 179

— et A. Şuteu, L'utilisation des hétéro polycombinaisons comme échangeurs d'électrons. III. L'utilisation du silicomolybdovanadate de nitron comme échangeur d'électrons . . . 759

— et N. Pascu, Etude des hétéropolyélectrolytes de wolfram avec des ions métalliques transitionnels par radioélectrophorèse . . . . . . . 885

— und Z. Szekely, G. Kiss-Imreh, Salizylaldoxim als Reagens zur spektrophotometrischen Mo(6+)-Bestimmung . . . . . . . . . . . . . 1313

Roman A. and I. Scondac, Physico-chemistry of polymers. VII. Viscosimetric studies on acrylic acid-methacrylic acid copolymers . . . . . 617

Roman E., voir Radovici O. . . . . . 135

Roman M., voir Bally I.. . . . . . . 1225

Romaş E., voir Bally I.. . . . . . . 1225

Rucinschi E. und I. Gabe, A. Caraculacu, I. Zugrăvescu, Dienophile Addition an heterozyklischen Verbindungen. II. Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzpyridine 637

Ruckenstein E., Unsteady convective mass transfer . . . . . . . . . . 409

Săcelean V., voir Marcu Gh. . . 1365, 1463

Sahini V. E., voir Beldie R.. . . . . 1271

— and V. Brezuleanu, On tetracoordinated complexes . . . . . . . 1119

— and M. Feldman, Solvent effects on benzophenone infrared spectrum . 527

— and C. I. Ghirvu, A Pariser-Parr treatement of substituted benzenes in the approximation of inductive model. I. Toluene and benzenesulphonic acid . . . . . . . . . . 851

— and Th. Pirtea, Al. Butucelea, The visible absorption spectrum of uranyl nitrate hexahydrate . . . 985

Sauciuc A., voir Petrovanu M. . . . 513

Schiketanz I. I. and I. Necşoiu, M. Renţea, C. D. Nenitzescu, Étard reaction. VII. Chromyl chloride oxidation of phenylcyclohexane . . . 1385

Schneider I. A., voir Iosif I. . . . . 857

— voir Lazăr D. P. . . . . . . . . 1285

— voir Nalbandian A. B. . . . . . 671

Scondac I., voir Roman A.. . . . . . 617

Segal E., voir Chirulescu T. . . . . 1577

— and M. Teodorescu, Chemisorption and photosorption on semiconductor thin films. Carbon monoxide-zinc oxide system . . . . . . . . . 1449

Şerban M. et E. Popper, Etude photocolorimétrique de la réaction d'entre le Pd$^{II}$ et le chlorhydrate de 4-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol (procaïne, novocaïne) . . . . . . . . 1051

Şerban N., voir Hodoşan F. . . . . . 1245

Siechowski J. und J. Sliwiok, Z. Kwapniewski, Die physikalisch-chemische Charakteristik der Oberfläche eines Katalysators und die Oxydationsgeschwindigkeit der Fette . . . . . . . . . . . . . . . 1147

Silberg A. et Z. Frenkel, Contribution à l'étude des thiazoles. XX. Synthèses de quelques chlorométhyle-et formyldérivés nouveaux du naphthyl-amino-2-thiazole. . . . . . . 1251

Simionescu Cr., voir Crusos A. . . . 1489

— und S. Oprea, Untersuchungen über die Pfropfung Polyakrylamid auf Zellstoff . . . . . . . . . . . . 793

— voir Ungureanu C. . . . . . . . 913

— et C. Ungureanu, Polymérisation des monomères vinyliques dans les solvants aprotiques polaires. I. Photopolymérisation de l'acrylonitrile dans le diméthylsulfoxyde à l'aide de certains colorants . . 347

Simionescu N., voir Uglea C.. . . . . 949

Simionovici R., voir Aftalion H. . . 1195

Simonescu T., voir Drăgulescu C. . . 1469

Simon Z., Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. III. Einfluß der Substitution durch Ammoniak im Trioxalato-cobalt (III) . . . . . . 1133

— voir Balint A. . . . . . . . 1427, 1633

— and Fr. Mihai, R. Nuţiu, Hückel molecular orbitals of 5-nitrobarbituric acid (dilituric acid) tautomers and valence bond structures . . . . 147

— und F. Kerek, G. Ostrogovich, Zur Stereochemie der Carbodiimide und der Ketenimine. II. Schätzung der Aktivierungsenergie der Racemisierung durch eine halbempirische Methode . . . . . . . . . . . . 381

— voir Vîlceanu R. . . . . . . 533, 1623

Sliwiok J., voir Siechowski J. . . . 1147

Spacu P. and I. Albescu, E. Ivan, Refractometric study on the formation of complex bromides of La, Ce, Pr, and Nd in aqueous solution . . . . 425

— and E. Ivan, Refractometric study on the formation of terbium complex halides . . . . . . . . . . . 1177

— et M. Mavrodin, L'étude du système azotate d'uranyle -acide 3 -(5-chloro--2-hydroxy-phényle-azo) 4-5 dihydroxy-naftalène-2,7-disulfonique (sel de sodium) . . . . . . . . . . 775

Stanciu F., voir Vîlcu R. . . . . . 7, 253

Stănoiu I. I., and A. T. Balaban, Preparation and infrared absorption spectrum of $d_5$-pyrylium perchlorate 127

Sternberg S. and L. Bejan, Cryoscopic study of some solutions of fused salts in lead chloride and sodium chloride as solvents . . . . . . . 1555

— et I. Galasiu, L'électrode halogène-charbon dans les électrolytes fondus V. L'électrode chlore-charbon activé 991

— and C. Herdlicka, The theoretical evaluation of the heats of mixing in molten salts binary systems and ionic solid solutions . . . . . . 13

— and V. Vasilescu, Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salts mixtures: $PbCl_2$-LiCl, $PbCl_2$-RbCl, $PbCl_2$-CsCl . . 265

Stoica F., voir Ionescu T. D. . . . 81

Stoica R., Agents actifs de surface non ioniques époxidés . . . . . . . . 115

Stoicescu C. and M. Dimonie, The ionic polymerization of 2-vinylfuran. I. Iodine initiated polymerisation. . . 109

— voir Gavăt I. . . . . . . . . 599, 809

Stoicescu-Crivetz L. et M. Brumă, Poly-1,3,4-oxadiazoles. IV. Polyamides et polyurées contenant des cycles 1, 3, 4-oxadiazoles . . . . . . . 1069

Străjescu M., voir Macarovici Gh. Const. . . . . . . . . . . . 1477, 1601

Strusievici C., voir Lukas I. . . . . . 95, 713
— voir Mirel C. . . . . . . . . . 1035
Şuteu A. und C. Maniu, Kolorimetrische Bestimmung des $Fe^{2+}$ mit Phosphomolybdowolframsäure . . . 1201
— voir Ripan R. . . . . . . . . 179, 759
Szabo M., voir Chiotan C. . . . . . . 1371
— voir Zamfir I. . . . . . . . . . 219
Szécsi M., voir Zsakó J. . . . . . . 1335
Székely Z., voir Ripan R. . . . . . . 1313
Tătaru S., Dissolution de l'or en solution de thio-urée . . . . . . . . 891
— Electrolyse de l'or des solutions de thio-urée . . . . . . . . . . . 185
— Précipitation par cémentation de l'or en solutions acides . . . . . 1043
— et Gh. Filip, B. David, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence du ferricyanure . . . . . . . . . . 429
— et B. David, Gh. Filip, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence du permanganate . . . . . . . . . . . 787
— i Gh. Filip, Extraktsia nekotorykh redkozemelnykh elementov s pomoshchiu tributilfosfata . . . . . 89
Telea Cr., voir Marchidan D. I. 291, 1141, 1291
Teodorescu M., voir Segal E. . . . 1449
Teodorescu N. and C. Demetrescu, C. Chiriţă, New complex diphenylsulfonyl-hydrazide-derived compounds . . . . . . . . . . . . 335
Terdic M., voir Bodea C. . . . . . . 1235
— and C. Bodea, 3H-phenothiazine 3-ones. XI. On the reaction of 2-amino-thiophenols with halogeno-*p*-benzoquinones . . . . . . . . 833
— and C. Bodea, 3H-phenothiazine-3-ones. XIV. New 4-halogenophenothiazones . . . . . . . . . . . . 1241
Terlecki A. and Cl. Nicolau, Al. Cristea, Em. Angelescu, I. V. Nicolescu, Electron paramagnetic resonance investigations of electron transfer at catalytic surfaces. Donor and acceptor properties of aluminas 997
Tökes B., Polyarograficheskoe opredelenie konstanty skorosti i energii activatsii reactsii okislenia $Fe^{2+}$ $BFe^{3+}$ s gidroperekisyu tret-butila . 1169
Tolea F., voir Marcu Gh. . . . . . . 1365
Tomuş E. J., voir Avramescu F. . . . 297
Topor D., voir Murgulescu I. G. . . 3, 979
Topor L., voir Murgulescu I. G. . . . 1109
Trestianu S., Net retention volume in high pressure gas chromatography 1307
Tribunescu P. und E. Merca, Über die IR-Spektren der Silber- und Thallium-Eisen (III)-cyanide . . . 49
Tucsek V., voir Radovici O. . . . . 1549
Ţurcanu C. N., Labelling study of $I\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3$ Na with $^{131}I$ by isotopic exchange reaction . . . . . . 1457
Uglea C. et N. Simionescu, D. Feldman, Contribution au fractionnement des copolymères. I. Copolymères acrylonitrile-acétate de vinyle 949
Ungureanu A., voir Liteanu C. . . . 899
Ungureanu C., voir Simionescu Cr. 347
— and S. A. Ungureanu, Cr. Simionescu, Electrochemical polymerization of vinylic monomers. I. Anionic initiation of acrylonitrile by means of persulfate in dimethylsulfoxide . . . . . . . . . . 913
Ungureanu S. A., voir Ungureanu C. 913
Ungurenaşu C. und I. Haiduc, Die Reaktion von Polydimethylsiloxanchloriden mit bis-Cyclopendatienyltitan (IV)-dihydrogensulfid . . . . 957
Unterweger G., voir Vîlceanu R. . . 1623
Várhelyi Cs., voir Gănescu I. . . . . 1321
— voir Zsakó J. . . . . . 581, 727, 1335
Vartires I., voir Murgulescu I. G. . . 1397
Vasilescu V., voir Sternberg S. . . 265
Vass M. I., voir Murgulescu I. G.. . . 373, 1521
Vîlcu R. and C. Misdolea, Significant-structures theory. Thermodynamic excess functions for molten metal-metal salt systems . . . . . . . 281
— and C. Misdolea, Significant-structures theory. Compressibility coefficients, thermal expansion coefficients and heat capacities of some metals in liquid state. . . . . . . . 1125
— and F. Stanciu, Excess thermodynamic functions for aqueous solutions of electrolytes . . . . . . . 7
— et F. Stanciu, Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolytes. II. Cryoscopie différentielle des systèmes chlorure de sodium-chlorure de potassium-eau et bromure de sodium - bromure de potassium - eau . . . . . . . . 253
Vîlceanu R. and A. Balint, Z. Simon, Hückel molecular orbital calculation for phosphorus heterocycles. I. Tetracoordinated pentavalent phosphorus. Phosphabenzene . . . . . 533
— and A. Balint, Z. Simon, C. Renţia, G. Unterweger, HMO-calculations in phosphorus heterocycles. II. Aromatic heterocycles with pentavalent, tetracoordinated P as heteroatom . . . . . . . . . . . 1623

Vlassa M., voir Ionescu M. . . . . . . 1639
Voiculescu N., voir Ciobanu A. . . . . 1497
Vozniuc I., voir Ciobanu A. . . . . . . 1497
Zador L., voir Mureşan I. . . . . . . . 819
Zamfir I. et M. Szabo, L'analyse des mélanges d'anions de soufre marqués avec $^{35}S$ . . . . . . . . . . 219
Zămîrcă Şt., voir Petrescu N. . . . . . 865
— and N. Petrescu, I. Ganovici, L. Ganovici, Evidence of the miscibility gap in the aluminium-indium system by viscosity and density measurements . . . . . . . . . 1011
Zsakó J., Gleichgewichte in Lösungen von Komplexverbindungen vom Typus $A$, $B_2$. Nomogramme für die Ermittlung der Bildungskonstanten 1609
— und L. Almasi, L. Paskucz, Silberkomplexe der O,O-Diäthyl-aroyl-amido-thiophosphorsäuren . . . . 1483
— et I. Gănescu, Cs. Várhelyi, La force de certains acides complexes octaédriques des métaux trivalents 727
— and Cs. Várhelyi, I. Gănescu, Kinetics and mechanisms of substitution reactions of complexes. VII. Solvolysis of $[Cr(SCN)_4\ (aniline)_2]^-$ in ethanol-water mixtures . . . . 581
— and Cs. Várhelyi, M. Szécsi, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. IX. Thermal decomposition of some trisethylenediamine - chromium - (III) - complex salts . . . . . . . . . . . . . . 1335
Zervudis S., voir Cismaru D. . . . 275
Zuca Şt. and N. Olteanu, Electrical conductance of binary mixtures of molten salts with common cation. II. . . . . . . . . . . . . . . 1567
Zugrăvescu I., voir Petrovanu M. 513
— voir Rucinschi E. . . . . . . . 637

# INDEX DES SUJETS

## A

Page

Absorption spectra of some hydrated $Co^{2+}$ salts, M. Musa and G. Hlevca 547
Acétate de *n*-butyle, L'hydrolyse acide de l'—, G. Costeanu, O. Landauer et C. Mateescu . . . . . . . . . 155
Acetophenone, Solvent influence on the Raman spectrum of — , R. Beldie, M. Craiu and V. E. Sahini . 1271
Acide *p*-chlorophénoxy-iso-butyrique, Dosage spectrophotométrique des dérivés de l'—, H. Aftalion, R. Simionovici et F. M. Albert. . . . 1195
Acides complexes, La force de certains — , J. Zsakó, I. Gănescu et Cs. Várhelyi . . . . . . . . . . . 727
Acridine-N-oxides. III., I. Goia, H. H. Mantsch and M. Ionescu . . . . 1511
Activités thermodynamiques déterminées à l'aide des éléments thermogalvaniques. Notes I. II. I. G. Murgulescu, Fl. Bărbulescu et E. Constantinescu . . . . . . . . 841
α-Acylamino acid hydrazides, Cyclization of—, C. Bodea, and I. Oprean 1645
Agents actifs de surface non ioniques époxydés, R. Stoica . . . . . . . 115

Page

Alkaloids of *Haplophyllum suaveolens*, M. Ionescu, I. Meşter and M. Vlassa . . . . . . . . . . . . . 1639
Aluminae, Structural modifications of — , L. Literat . . . . . . . . . 1161
Aluminas, Catalytic activity of some — , A. Nicolescu and M. Gruia . 1301
Aluminiumarylamidiques. II., Combinaisons —, A. Ciobanu, I. Vozniuc, M. Bostan, N. Voiculescu et I. Popescu . . . . . . . . . . . . . 1497
Amine, Komplexometrische Bestimmung einiger—, F. Albert, E. Buţuceanu und M. Cupfer . . . . 905
Amino-2-thiadiazole - 1, 3, 4, Dérivés de l'—, D. Postescu, C. Daicoviciu et U. Binder . . . . . . . . . . 561
Anthranyldiessigsäure. VII., Metallkomplexe der—, C. Drăgulescu, I. Menessy und M. Pîrlea . . . 307
Äquivalenzpunktberechnung, I. Al. Crişan . . . . . . . . . . . . . 455
6-Azauracil derivatives. VI., C. Cristescu . . . . . . . . . . . . . . 365
Azlactones of the phenothiazine series. II., V. Fărcăşan, I. Oprean and C. Bodea . . . . . . . . . . 647

Azotate d'uranyle-*Eriocrom blue S. E.*, P. Spacu et M. Mavrodin . . . . 775

Azote-15, Séparation isotopique de l'—, D. Axente, Tr. Fodor, V. Mercea et M. Peculea . . . . . . . 707

B

Benzophenone infrared spectrum, Solvent effects on—, V. E. Sahini and M. Feldman . . . . . . . . . 527

Binary mixtures of molten salts with common cation. II., Electrical conductance of — , Şt. Zuca, and M. Olteanu . . . . . . . . . 1567

Binary systems. I., Spectrophotometric study of some — , N. Mureşan, M. Boroş, V. Mureşan and M. Pleniceanu . . . . . . . . . . . . . 1055

Bismuth et de cuivre avec l'EDTA, Le titrage des mélanges de — , I. Al. Crişan et A. S. Matei . . . . . 1347

C

Carbodiimide. II., Zur Stereochemie der — , Z. Simon, F. Kerek und G. Ostrogovich . . . . . . . . . 381

Carbon disulphide, -alcohols systems, Light scattering in — , C. Ghiţă . 1019

Cellulose mit Polyacrylamid, Pfropfung von — , Cr. Simionescu und S. Oprea . . . . . . . . . . . 793

Cetyltrimethylammonium amalgam, C. Bratu and A. T. Balaban . 625

Chemical graphs. VI., A. T. Balaban, C. C. Renţia and E. Ciupitu . . . 231

Chromatographie sur papier, Un nouveau réactif organique utilisé dans la — , E. Popper, E. Florean et P. Marcu . . . . . . . . . . . . 909

Chromium (III) acetyl-acetonate, Thermal behaviour of — , I. Găinar and A. Ponta . . . . . . . . . 401

Cobalt, Détermination cinétique du — , Gr. Popa et D. Costache . . 573

Colloïdes électrolytiques d'association. II., L'influence de la non-saturation, |E. Angelescu| et G. Popescu 1207

Complex bromides of La, Ce, Pr and Nd, Refractometric study of — , P. Spacu, I. Albescu and E. Ivan . 425

Complexes. VII., Substitution reactions of — , J. Zsakó, Cs. Várhelyi and I. Gănescu . . . . . . . . . . . 581

Complexes. IX, Substitution reactions of — , J. Zsakó, Cs. Várhelyi and M. Szécsi . . . . . . . . . . . 1335

Comptes rendus . . . . . . 249, 657, 1257

Coordination number in liquid InSb, Fluctuation of the — , I. Ganovici and L. Ganovici . . . . . . . . 879

Coordination polymers. II., M. Marcu and M. Dima . . . . . . . . . . 359

Copolymères. I. Fractionnement des —, C. Uglea, N. Simionescu et D. Feldman . . . . . . . . . . . 949

Copper films, Oxygen chemisorption on — , I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu . . . . . . . . . 1533

Cyanoauric ion, The spectrophotometric determination of—, V. Armeanu, L. M. Băloiu and M. Damian 1617

Cyclobutane series. XVI., M. Avram, I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu . . . . . . 505

Cyclobutane series. XVII., M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, A. Juvara and C. D. Nenitzescu . . . . . . . . . . . . . 1075

Cyclobutane series. XVIII., M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany and C. D. Nenitzescu . . . . . . . . . . . . . 1085

Cyclobutane series. XIX., M. Avram, Gh. D. Mateescu, M. Renţea, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu 1097

bis-(Cyclopentadienyl)-Cyclotitanathiosiloxane, C. Ungurenaşu und I. Haiduc . . . . . . . . . . . 957

D

2,5-Diamino-1,4-benzoquinone series. I., Molecular orbital calculations in the —, A. Balint and Z. Simon . . . 1427

2,5-Diamino-1,4-benzoquinone series. II., Molecular orbital calculations in the — , A. Balint and Z. Simon 1633

Diethylbenzene, The dehydrogenation of — , D. Cismaru and P. Miu . 387

Differential capacity of the Si—HF system, O. Radovici and V. Tucsek . . . . . . . . . . . . . 1549

Dihydrazino-phtalazine. VI., Combinaisons complexes de la —, I. Grecu et E. Curea . . . . . . . . 781

Diphenyl-derivatives, XXII., Complex combinations with — , A. Nicula, R. Micu-Semeniuc and Const. Gh. Macarovici . . . . . 1329

Diphenyl - sulfonyl - hydrazide - derived compounds, Complex —. N. Teodorescu, C. Demetrescu and C. Chiriţă 335

3α, 6α-Ditosyloxy-5β-steroid, F. Hodoşan, A. Pop-Gocan and N. Şerban . . . . . . . . . . . 1245

Données thermoanalytiques sur la nonstœchiométrie, L. Literat . . . . 731

E

Echangeurs d'ions inorganiques, G. Furnică . . . . . . . . . . 225
Eisen aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. III., Die Extraktion von — , C. Drăgulescu und R. Pomoje . . . . . . . . . . 191
Eisen aus salzsauren Lösungen mit Butylacetat. IV., Die Extraktion von — , C. Drăgulescu und R. Pomoje . . . . . . . . . . . 1585
Electrode, Kinetics of $Cd/Cd^{2+}$ (alcohol)—, I.H. Plonski . . . . . . . 65
Electrolytes, Excess thermodynamic functions for aqueous solutions of — , R. Vîlcu and F. Stanciu . . 7
Electrolytes. II., Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'—, R. Vîlcu et F. Stanciu . . . 253
Electrolytes fondus. V., L'électrode halogène-charbon dans—, S. Sternberg et I. Galasiu . . . . . . . 991
Electrostatic matrix elements, Calculus of — , V. Brezuleanu and A. Ivanov . . . . . . . . . . . 163
Electrostatic matrix elements for $C_{2v}$ symmetry, V. Brezuleanu and A. Ivanov . . . . . . . . . . . 393
EPR investigations of electron transfer at catalytic surfaces, A. Terlecki, Cl. Nicolau, Al. Cristea, Em. Angelescu and I. V. Nicolescu . . . . . . . . . . . . . 997
Essigsäureanhydrid-Salpetersäure-Essigsäure-Acetylnitrat, Kinetische Untersuchungen am System—, O. Mantsch, N. Bodor und F. Hodoșan . . . . . . . . . . . . . 1435
Etard reaction. VII., I. I. Schiketanz, I. Necșoiu, M. Rențea and C. D. Nenitzescu . . . . . . . . . . . 1385
Ethylène sur silicagel platiné, L'hydrogénation de l'—, I. Nicolau . . . . 71

F

Fazovyie diagrammy sistem $H_2O$ — $Nd(NO_3)_3$ i $H_2O-Sm(NO_3)_3$, A.P. Popov i K. E. Mironov . . . . 765
Ferromagnetic powder. III., Gas chemisorption on — , T. Chirulescu and E. Segal . . . . . . . . . 1577
Furfural. XLII., F. Avramescu . . . 175
Furfural. XLIII., F. Avramescu and E. J. Tomuș . . . . . . . . . 297
Furfurol. XLVI., I. V. Ionescu, V. Gheorghiu et D. A. Isăcescu . . 921
Fused salts, Cryoscopic study of some solutions of — , S. Sternberg and L. Bejan . . . . . . . . . . . . 1555

G

Gas chromatography, Net retention volume in high pressure — , S. Trestianu . . . . . . . . . . . 1307
Growth-regulating polymers. III., M. Dima and I. Petrariu . . . . . . 611

H

Halide anions, The influence of specific adsorption of — , O. Radovici and G. Kovács . . . . . . . . . . . 1409
Hall tension changes during chemisorption, G. Comșa . . . . . . . . 1003
Heterocyclic organoboron compounds. VIII., I. Bally, A. Arsene, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romaș and A. T. Balaban . . . . . . . . 1225
Heterocyclic organoboron compounds. IX., I. Bally, A. Arsene, A. T. Balaban and G. V. Boyd . . . . 1391
Heterocyclic organoboron compounds. X., I. Bally, E. Ciornei and A. T. Balaban . . . . . . . . . . . 1507
Heteroorganische Verbindungen. XXXIII., L. Almasi und A. Hantz 653
Hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. II., R. Ripan et A. Șuteu . . . . . . . . . . . 179
Hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. III., R. Ripan et A. Șuteu . . . . . . . . . . 759
Hétéropolyélectrolytes de wolfram, R. Ripan et N. Pascu . . . . . . 885
Heterozyklischen Verbindungen. II., Dienophile Addition an — , E. Rucinschi, I. Gabe, A. Caraculacu und I. Zugrăvescu . . . . . . . 637
Hexachlorcyclohexane, M. Ionescu et S. Mager . . . . . . . . . . . 631
Hexathiocyanato-chrom(III)-ions. VIII., I. Gănescu, Cs. Várhelyi und D. Oprescu . . . . . . . . . . . . 1321

I

Iron in sulfuric acid solutions, Corrosion of — , O. Radovici and E. Roman 135

K

Katalysators, Die physikalisch-chemische Charakteristik der Oberfläche eines — , J. Siechowski, J. Śliwiok und Z. Kwapniewski . . . 1147

Kobalt, Photokolorimetrische Bestimmung des — s, R. Crăciuneanu und E. Florean 105

Kolorimetrische Bestimmung des $Fe^{2+}$, A. Şuteu und C. Maniu 1201

Komplexverbindungen des Types $AB_2$, Gleichgewichte in Lösungen von —, J. Zsakó 1609

L

Labelling study of $I-C_6H_4-SO_3Na$, C. N. Ţurcanu 1457

Latex-solution transitions in polyacrylate dispersions, I. Mureşan and L. Zador 819

M

Mass transfer, Unsteady convective — , E. Ruckenstein 409

Mélange binaire $NaNO_3+KNO_3$, Chaleur de fusion du —, D. I. Marchidan et Cr. Telea 1291

Metatungstic acid, R. Ripan and C. Calu 1027

Methanoxydation, Über die „kalte Flamme" bei der — , D. P. Lazăr und I. A. Schneider 1285

Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure. II., A. B. Nalbandian, I. Iosif und I. A. Schneider 671

Methanoxydation in Gegenwart von Salpetersäure. III., I. Iosif, I. A. Schneider und A. B. Nalbandian 857

Mischdüngemittel, Mikrobestimmung einiger — , D. Ceauşescu und M. Aşteleanu 325

Miscibility gap in the Al-In system, St. Zămîrcă, N. Petrescu, I. Ganovici and L. Ganovici 1011

Molten InSb compound, Self-diffusion of —, N. Petrescu, St. Zămîrcă, L. Ganovici and I. Ganovici 865

Molten In—Sn eutectic alloy, Self-diffusion of In in — , M. Petrescu 687

Molten metal-metal salt systems, R. Vîlcu and C. Misdolea 281

Molten salts binary systems, Heats of mixing in — , S. Sternberg and C. Herdlicka 13

Molten salts mixtures, Adiabatic compressibility in —, S. Sternberg and V. Vasilescu 265

Mono- and dimethylol urea, PMR studies of — , V. Niculescu, N. Georgescu and D. A. Isăcescu 1375

Monomères vinyliques. I., Polymérisation des — , Cr. Simionescu et C. Ungureanu 347

Multicompartmented systems, Stochastic modelling of — , D. Firescu and D. Negoiu 57

N

NMR chemical shifts. I., Theory of $^{31}P$ — , D. Purdela 1415

Nichteisenmetalle, Rückgewinnung der — , T. D. Ionescu, F. Stoica und S. Daneş 81

Nickel-O-O-diethyldithiophosphate, Adducts of — , R. Ripan, C. Mirel and D. Lupu 303

Nitrates fondus, Electromigration dans les — , I. G. Murgulescu et D. Topor 979

Nitrates métalliques en mélanges de solvants. I., R. Ripan, I. Eger et N. Bojan 421

5-Nitrobarbituric acid, Hückel molecular orbitals of — , Z. Simon, Fr. Mihai and R. Nuţiu 147

5-Nitrobarbitursäure, Strukturuntersuchungen der — , Fr. Mihai und R. Nuţiu 39

Nitrodérivés aromatiques, Systèmes binaires de — , M. Ionescu, M. Fărcăşan et J. Panea 963

O

O,O-Diäthyl-aroylamido-thiophosphorsäuren, Silberkomplexe der — , J. Zsakó, L. Almasi und L. Paskucz 1483

Or, Electrolyse de l'—, S. Tătaru 185

Or en solutions acides, Précipitation par cémentation de l'—, S. Tătaru 1043

Or en solution de thio-urée, Dissolution de l'—, S. Tătaru 891

Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. III., Redoxreaktionen der komplexen — , Z. Simon 1133

Oxydes mixtes au titane. I., Const. Gh. Macarovici et M. Străjescu 1477

Oxydes mixtes au titane. II., Const. Gh. Macarovici et M. Străjescu 1601

P

Paper chromatography of inorganic substances. VII., Gr. Popa and T. Năşcuţiu . . . . . . . . . . . 315

Paper chromatography of inorganic substances. VIII., Gr. Popa, T. Năşcuţiu and V. Iliescu . . . . 447

Pariser-Parr treatment of substituted benzenes, V. E. Sahini and C. I. Ghirvu . . . . . . . . . . . . 851

3H-Phenothiazine-3-ones. XI., M. Terdic and C. Bodea . . . . . 833

3H-Phenothiazine-3-ones. XIII., C. Bodea and M. Terdic . . . . . 1235

3H-Phenothiazine-3-ones. IV., M. Terdic and C. Bodea . . . . . . . 1241

Phosphate, Dosage gravimétrique de l'ion — , D. Macarovici et L. Beldean . . . . . . . . . . . 755

Phosphor heterocycles. II., HMO-calculations in — , R. Vîlceanu, A. Balint, Z. Simon, C. Renţia and G. Unterweger . . . . . . . . . 1623

Phosphor-Titan-Molybdänsäure, Komplexsalze der — , R. Ripan, und T. Budiu . . . . . . . . . . . 77

Phosphoric and *o*-phthalic acid, Dissociation constants of — , C. Luca and O. Enea . . . . . . . . . . 721

Phosphorus containing organic polymers. I., Fl. Popescu . . . . . . 1061

Phosphorus heterocycles. I., HMO calculations for — , R. Vîlceanu, A. Balint and Z. Simon . . . . . . 533

Photocolorimétrique de la réaction $Pd^{II}$ — Procaïne, Etude—, M. Şerban et E. Popper . . . . . . . . . . . 1051

Phtalazine, L'addition des philodiènes sur la — , M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe et I. Zugrăvescu . 513

Platinum, Chemisorption on finely dispersed — , D. Cismaru and Al. Fruma . . . . . . . . . . . . . 679

Platinum, Hydrogen chemisorption on — , D. Cismaru and Al. Fruma 139

Platinum electrode surfaces. I., L. Kékedy and F. Makkay . . . . 739

Polyarograficheskoe opredelenie reaktsii okisleniya $Fe^{2+}$ v $Fe^{3+}$, B. Tökes . . . . . . . . . . . . . 1169

Point d'équivalence. III., Membranes pour le — , C. Liteanu et M. Mioşcu . . . . . . . . . . . . 209

Point d'équivalence. IV., L'indication du — , C. Liteanu, M. Mioşcu et I. Popescu . . . . . . . . . . 569

Point d'équivalence. X., La détermination de — , C. Liteanu et M. Mioşcu . . . . . . . . . . . . 1185

Polyhalogeno-phenothiazines, Reductive dehalogenation of—, C. Bodea, V. Fărcăşan and T. Panea . . 971

Polymères pyrolysés, La conductibilité électrique de quelques — , D. A. Isăcescu, Th. Deleanu, V. Gheorghiu et N. Georgescu . . . . . . 1215

Polymères régulateurs de croissance. I. M. Dima, A. Carpov et S. Maxim . . . . . . . . . . . . 485

Polymers. VII. Physico-chemistry of — , A. Roman and I. Scondac . . 617

Poly-1,3,4-oxadiazoles, L. Stoicescu-Crivetz et M. Brumă . . . . . . 1069

Polyoxyméthylènes. II., Greffage mécanochimique des — , A. Crusos, D. Feldman et Cr. Simionescu . 1489

Potassium oxalate and oxalic acid, Radiolysis of —, I. G. Murgulescu and M. Contineanu . . . . . . . 661

Pyrophosphates du zirconium, Synthèse thermique des — , D. Macarovici et L. Beldean . . . . . . . 1351

$d_5$-Pyrylium perchlorate, I. I. Stănoiu and A. T. Balaban . . . . . 127

R

Radioactivation analysis of the inorganic ions, T. Năşcuţiu and C. Pencea . . . . . . . . . . . . 1359

Raman spectra of $TiCl_4$, M. Craiu and G. Gruder . . . . . . . . . . . 1581

Reaction $Al_2O_3$-MgO, The kinetics of the — , D. Cismaru and V. Nacea 541

Redkozemelnyh elementov, Ekstraktsia — , S. Tătaru i G. Filip . . . . 89

Remote effects. I., N. Bodor . . . . 555

Remote effects. II., N. Bodor and O. Mantsch . . . . . . . . . . . . 1153

Rétrodiffusion des rayonnements $\beta^-$. I., Dosages indirects par la méthode de la — , Gh. Marcu et V. Săcelean . . . . . . . . . . . . . 1463

Rhodium. I., Coordinative chemistry of — , C. Gheorghiu . . . . . . 1181

Rubidium and cesium halides, Molecular association of — , I. G. Murgulescu and L. Topor . . . . . 1109

Rubidium fondu, Nombre de transport dans le nitrate de — , I. G. Murgulescu et D. Topor . . . . . . 3

S

S. B.K. catalyst, Hydrogen chemisorption on — , D. Cismaru and Al. Fruma . . . . . . . . . . . . . 1277

Salizylaldoxim als Reagens zur spektrophotometrischen Mo(6+)-Bestimmung, R. Ripan, Z. Székely und G. Kiss-Imreh . . . . . . . 1313
Scattering coefficient *p*, Variation of the — , N. I. Ionescu . . . . . 683
Significant structure of some metals in liquid state, R. Vîlcu and C. Misdolea . . . . . . . . . . . . . . 1125
Silber- und Thallium-Eisen (III)-cyanide, IR-Spektren der — , P. Tribunescu und E. Merca . . . . . 49
Simultaneous vibrational transitions. I., S. Bădilescu . . . . . . . . 1297
Solid media, Reactions in — , D. Cismaru and S. Zervudis . . . . . 275
Solution de $Na_2CrO_4$ et de $Na_2Cr_2O_7$, Détermination de la concentration des -s, Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săcelean . . . . . . . . . . 1365
Soufre marqués avec $^{35}S$, L'analyse des mélanges d'anions de — , J. Zamfir et M. Szabó . . . . . . . 219
Spectrophotometric study of the $UO_2^{2+}$-dihydroxymaleic acid system, F. Popea and M. Mavrodin . . . . 591
Sulfanilamide, Marquage au $^{35}S$ de la — , C. Chiotan et M. Szabó . 1371
Systèmes binaires de sels fondus, Chaleurs de mélange dans les — , D. I. Marchidan et Cr. Telea . . 291, 1141

T

Terbium complex halides, Refractometric study of — , P. Spacu and E. Ivan . . . . . . . . . . . . 1177
Tetracoordinated complexes, V. E. Sahini and V. Brezuleanu . . . 1119
Thiazols. XX, A. Silberg et Z. Frenkel . . . . . . . . . . . . . 1251
Thermochromatographie sur couche mince. II., C. Liteanu et N. Dulămiță . . . . . . . . . . . . . . 437
Thin gold films, Standard potential of — , I. G. Murgulescu and I. Vartires . . . . . . . . . . . . . . 1397
Thin metallic films, Gas adsorption on —, I. G. Murgulescu and M. I. Vass . . . . . . . . . . . . 373, 1521
Thin silver films, Oxygen chemisorption on — , I. G. Murgulescu and G. Comșa . . . . . . . . . . . . . . 1261
Titanium, Anodic behaviour of — , O. Radovici and S. Ciolac . . . . . 31
Triallylphosphate for separation, Utilisation of — , C. Liteanu and A. Ungureanu . . . . . . . . 899
Triphenyl-Aluminiumverbindungen mit heterocyclischen Basen, D. Giurgiu, A. Ciobanu, M. Bostan und I. Popescu . . . . . . . . . . . . . 943

U

Uranium, Adsorption de l'—, S. Tătaru, Gh. Filip et B. David . . . 429
Uranium en présence du permanganate, L'adsorption de l'—, S. Tătaru, B. David et Gh. Filip . . . . . 787
Uranyl ion with derivatives of pyrimidine, Spectrophotometric study of the reaction of the — , F. Popea and C. Pîrlog . . . . . . . . . 473
Uranyl nitrate, The visible absorption spectrum of — , V. E. Sahini, | Th. Pirtea | and Al. Butucelea. 895
Urea-formaldehyde monomer and polymer structure. II., I. Gavăt, V. Kenyeres-Ursu and C. Stoicescu . 809
Urea-formaldehyde polymers. I., I. Gavăt, O. Pascu-Butufei, C. Stoicescu and V. Kenyeres-Ursu . . 599

V

Vanadates. XIII, I. Lukács, C. Strusievici and C. Liteanu . . . . . 95
Vanadates. XIV., I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu. . . . . . . 713
Vanadates. XV., C. Mirel, D. Lupu, I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu . . . . . . . . . . . . 1035
Vinylacetats. II. Ultrarotspektren von Homo- und Copolymeren des — , I. Nanu, R. Bacaloglu und Gr. Pop 493
2-Vinylfuran. I. Ionic polymerization of — , C. Stoicescu and M. Dimonie . . . . . . . . . . . . . . . 109
Vinylic monomers. I. Electrochemical polymerization of — , C. Ungureanu, S. A. Ungureanu and Cr. Simionescu . . . . . . . . . . 913

Z

Zinc oxide thin films, Photosorption on — , E. Segal and M. Teodorescu . . . . . . . . . . . . . 1449
Zirkonium, Extraktion von — , C. Drăgulescu, T. Simonescu und G. Nemes . . . . . . . . . . . . . 1469

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 14,—; FF 69, —, DM 56,—. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

R.P. d'ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve,** Tirana; R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Export und -Import,** Leipzig, 701, Leninstrasse 16 ; R. P. de BULGARIE, **Hemus,** Place Slaweikov, 11, Sofia; R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** P.O.B. 88, Peking ; R.P.D. COREENNE, **Chulphanmul,** Phenian ; RÉPUBLIQUE CUBA, **Cubartimpex,** Simón Bolivar 1, Palacio Aldamo, Habana ; R. P. de HONGRIE, **Kultúra,** P.O.B. 149, Budapest 62; R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ; R. P. POLOGNE, **Ruch,** Ul. Wronia 23, Warszawa ; R. S. TCHÉCOSLOVAQUE, **Artia,** Ve Smeckach 30, Praha II ; U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moskva G-200 ; R. D. VIETNAM, **So Xuat Nhap Khau Sach Bao,** 32 Hai Ba Trung, Hanoï ; R. S. F. YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27, Beograd, **Prosveta** 16/1, Terazije, Beograd, **Forum,** Voïvode Misica, Novi Sad ; ARGENTINE, **Editorial Sudaminter S.A.,** Alsina 500, Buenos Aires ; AUSTRALIE, **Current Books Ltd.,** Distributors 168—174, Day Street, Sydney ; AUTRICHE, **Globus Zeitungs-Drucks- und Verlagsanstalt GmbH,** 1200 Wien, Höchstädplatz 3 ; BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean, Bruxelles, Agence Messageries de la Presse 14—22, Rue du Persil, Bruxelles ; CANADA, **Progress Books,** 44 Stafford St., Toronto, Ontario, W. M. Dawson Subscriptions Service Ltd., Six Thorneliffe Park Drive, Toronto 17, Ontario ; COLOMBIE, **Libreria Buchholz Galeria,** av. Jiménez de Quesada 8—40, Bogotá ; DANEMARK, **Ejnar Munksgaard,** Noregade 6, Kobenhavn ; ESPAGNE, **Librería Herder,** Calle de Balmés 26, Barcelona 7 ; ÉTATS-UNIS, **Fam Book Service,** 69, Fifth Avenue, Suite 8 F., New York, 10003 N. Y., **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St.-Louis, Missouri 63105, **Turner Subscription Agency** 235, Park Avenue South, New York 3, N. Y., FINLANDE, **Akateeminen Kirjakauppa,** P.O.B. 10128, Helsingfors, 10 ; FRANCE, **Nouvelles Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur, Paris II, **Europériodiques S. A.,** 72, Boul. Senard, 22 Saint-Cloud ; GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Dennington Estate, Wellingborough, Northants, **Central Books Ltd.,** 37, Inn Road, London W. C. 1 ; ISRAËL, **Lepac Ltd.,** P.O.B., 1136 Tel-Aviv, **Haiflepac Ltd.,** P.O.B. 1794, Haïfa ; ITALIE, **So. Co. Lib. Ri.,** Piazza Margana 33, Roma, **Messagerie Italiane Sp. A.,** Milano, Via Priv. Renzo e Lucia 7; JAPON, **Nauka Ltd..** 30—19 Minami — Ikebukuro 2 Chome Toshima Ku, Tokyo ; PAYS-BAS, **N. V. Martinus Nijhoff,** P.O.B. 269, Den Haag, **Swets & Zeitlinger,** Keizersgracht 471—487, Amsterdam C. ; NORVÈGE, **Tryggve Juul Moller-Boekhandel Øvre,** Slottsgate 15, Oslo 1 ; R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** P.O.B. 68, München 34, **Presse Vertriebsgesellschaft GmbH,** 6, Frankfurt/Main, Börsenstrasse 13 — 15, **Kunst und Wissen,** Erich Biber, P.O.B. 46, 7 000 Stuttgart 1 ; SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7, Zürich, **Fachbücherei Berne,** P.O.B. 397, 3001 Berne.

En Roumanie vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1969 FEB 19

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), I$^{er}$ vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; II$^{e}$ vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; III$^{e}$ vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEȚIE et V. MICUȘAN, **Analiza imunochimică. Teorie și practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari și virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R. P. R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compușilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

## À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie), IV$^{e}$ vol.

I. P. „Informația" – c. 5955

43426

Lei 12